

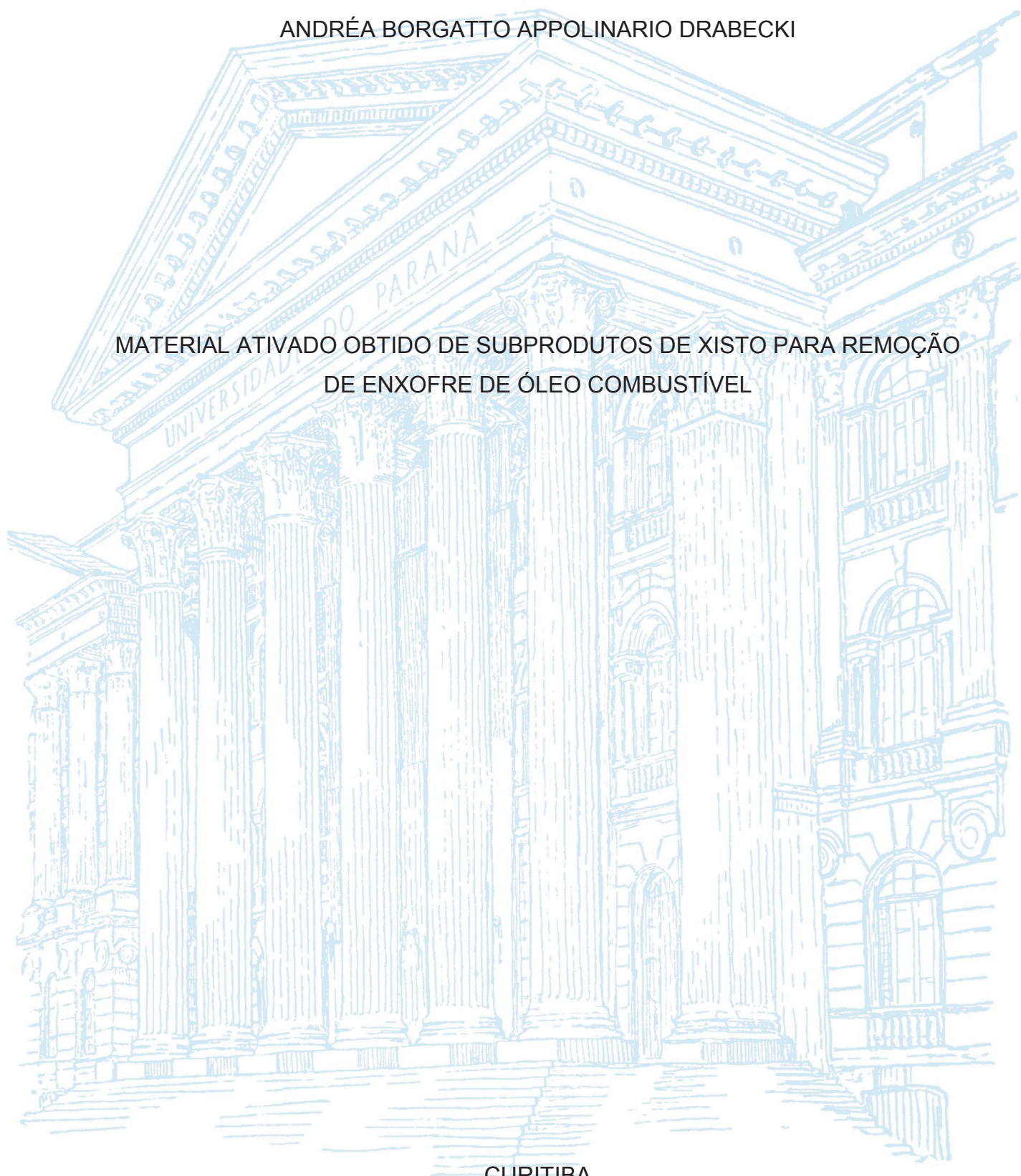
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉA BORGATTO APPOLINARIO DRABECKI

MATERIAL ATIVADO OBTIDO DE SUBPRODUTOS DE XISTO PARA REMOÇÃO
DE ENXOFRE DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

CURITIBA

2018



ANDRÉA BORGATTO APPOLINARIO DRABECKI

MATERIAL ATIVADO OBTIDO DE SUBPRODUTOS DE XISTO PARA REMOÇÃO
DE ENXOFRE DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D756m

Drabecki, Andréa Borgatto Appolinario

Material ativado obtido de subprodutos de xisto para remoção de enxofre de óleo combustível [recurso eletrônico] / Andréa Borgatto Appolinario Drabecki. – Curitiba, 2018.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Antonio Salvio Mangrich .

1. Xisto. 2. Óleo de xisto. 3. Enxofre. 4. Adsorção. 5. Dessulfurização. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mangrich, Antonio Salvio. III. Título.

CDD: 665.4

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Química
Coordenação de Pós-Graduação

Declaração

Declaramos, para os devidos fins, que **Andréa Borgatto Appolinario Drabecki** fez Defesa Pública de sua Dissertação de Mestrado intitulada **“Material ativado obtido de subprodutos de xisto para remoção de enxofre de óleo combustível”**, em 28 de fevereiro de 2018. O trabalho foi avaliado por uma banca examinadora composta pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich (DQ/UFPR)

Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira (DAQBi/UTFPR)

Prof.^a Dr.^a Andrea Pinto de Oliveira (DQ/UFPR)

Após a avaliação, a aluna foi considerada **aprovada**.

Informamos ainda que a referida aluna obteve aprovação em todas as disciplinas cursadas no Mestrado e está, no momento, aguardando os trâmites legais para a obtenção de seu diploma de Mestre em Química.

Por ser verdade, firmamos a presente declaração,

Curitiba, 28 de fevereiro de 2018.


Jaísa Fernandes Soares
Coordenadora

Dedico este trabalho aos meus pais, Sergio e Marlene, e aos meus vários professores de toda a vida escolar que sempre incentivaram meu desenvolvimento intelectual e acadêmico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida, saúde e oportunidade de fazer Mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mangrich pela paciência e pelos ensinamentos.

Às professoras Dra Andrea e Dra Marcela pela banca de defesa.

À equipe do LABPPAM, não só por toda a ajuda (principalmente à distância), mas por proporcionar um ambiente tão amigável e acolhedor.

À PETROBRAS/SIX pela confiança e pelo apoio financeiro.

Ao meu pai Sergio e minha mãe Marlene, por **sempre** me incentivarem a percorrer a vida acadêmica.

Ao meu namorado, noivo e agora marido Tiago, pela compreensão por minhas ausências.

Muito obrigada

Que nada nos defina, que nada nos sujeite. Que a liberdade seja a nossa
própria substância, já que viver é ser livre. (Simone de Beauvoir)

RESUMO

A crescente preocupação com a contaminação ambiental por gases contendo enxofre, como SO_x, pode ser constatada nas legislações cada vez mais restritivas nos teores de enxofre dos combustíveis como diesel, gasolina e nos óleos combustíveis utilizados nas indústrias. Há uma grande variedade de compostos de enxofre presentes nos combustíveis fósseis, e a forma mais eficiente e atualmente utilizada para remove-los é a hidrodessulfurização (HDS). Este processo tem custo elevado, devido a utilização de catalisadores contendo Co, Mo, Ni e Al₂O₃, e a realização em altas temperaturas. É altamente eficiente na remoção de tióis, sulfetos e dissulfetos, mas menos eficaz para outras moléculas, o que levou ao estudo de processos alternativos, tais como dessulfurização oxidativa (ODS), extrativa usando líquidos iônicos, biodessulfurização, métodos eletroquímicos, e por adsorção. Para os processos adsorptivos são utilizados adsorventes, principalmente carvões ativos, mas também zeólitas e alguns materiais baseados em alumina (Al₂O₃), óxido de zinco (ZnO) e aluminossilicatos (Al₂SiO₅). Em São Mateus do Sul – PR, a PETROBRAS possui uma unidade que industrializa o xisto (SIX), rocha sedimentar que contém matéria orgânica na forma de querogênio, para a fabricação de óleo combustível e outros derivados. O óleo combustível de xisto atende a legislação que vem limitando cada vez mais o seu conteúdo de enxofre. Assim, a SIX enfrenta o desafio de reduzir o teor de enxofre no óleo combustível de xisto, para teores abaixo de 1,00 % m/m, sendo que em alguns períodos o óleo produzido apresenta 1,20 % m/m de enxofre. Além disso, na industrialização do xisto, são gerados subprodutos que a empresa busca alternativas de usos. Entre eles está o Xisto Retortado (XR) e o Finos de Xisto (FX). O FX trata-se da rocha em granulometria inferior a utilizada no Petrosix® e o XR é a rocha após o processamento realizado para a produção de óleos combustíveis. Neste trabalho, foi realizado o preparo, caracterização e testes de material ativado com cobre, obtido destes dois subprodutos do processamento de xisto, FX e XR, para remoção parcial de compostos de enxofre do óleo combustível de xisto. O objetivo principal foi desenvolver um material a base de FX ou XR que reduzisse cerca de 10 % do teor de enxofre no óleo combustível de xisto. Foram preparados e testados materiais produzidos com FX e XR, a 350 °C e a 600 °C, em duas granulometrias, sendo a menor de 0,177 a 0,250 mm e a maior de 2 a 3,36 mm, e com CuCl₂ ou CuSO₄ como fonte de cobre. A caracterização dos materiais foi realizada por métodos térmicos e espectroscópicos, inclusive por espectroscopia de EPR. Foram realizados testes de adsorção de compostos de enxofre do óleo combustível de xisto com os materiais ativados e dopados e foi determinado o teor de enxofre no óleo antes e após esta dessulfurização. Foi comprovada por ICP OES a deposição de cobre total em teores de 1,80 a 8,13 % em massa, e os resultados das análises espectroscópicas por EPR comprovaram a presença de Cu(II). Também foi observada a magnetização dos materiais preparados a 600 °C, provavelmente devido a formação da magnetita (Fe₃O₄) e também de espinélio de ferro do tipo CuFe₂O₄. Os testes de adsorção demonstraram que a capacidade de adsorção de enxofre alcançada pelos materiais adsorventes preparados na granulometria de 0,177 a 0,250 mm foi de 0,05 a 0,16 mg de enxofre por g de adsorvente no óleo combustível de xisto. Com estes resultados, é possível atingir o objetivo de reduzir o teor de enxofre do óleo de xisto para abaixo de 1,00 % m/m.

Palavras-chave: Xisto. Adsorção. Dessulfurização. Óleo combustível de xisto.

ABSTRACT

The growing concern about environmental contamination by sulfur-containing gases such as SO_x can be seen in increasingly restrictive legislation on the sulfur content of fuels such as diesel, gasoline and fuel oils used in industries. There is a wide variety of sulfur compounds present in fossil fuels, and the most efficient and currently used way to remove them is hydrodesulfurization (HDS). This process has a high cost, due to the use of catalysts containing Co, Mo, Ni and Al₂O₃, and the realization in high temperatures. It is highly efficient in removing thiols, sulphides and disulfides, but less effective for other molecules, which has led to the study of alternative processes such as oxidative desulphurisation (ODS), extractive desulphurisation using ionic liquids, biodesulfurization, and desulphurisation by adsorption. Adsorbents, mainly activated coals, but also zeolites and some materials based on alumina, zinc oxide and aluminosilicates are used for adsorptive processes. In São Mateus do Sul - PR, PETROBRAS has a shale industrialization unit (SIX), a sedimentary rock that contains organic matter in the form of kerogen, for the manufacture of fuel oil and other derivatives. Shale fuel oil meets legislation that is increasingly limiting its sulfur content. Thus, SIX faces the challenge of reducing sulfur content in shale fuel oil, at levels below 1.00 % wt, and in some periods the oil produced presents 1.10 % wt of sulfur. In addition, in the industrialization of shale, by-products are generated that the company seeks alternative uses. Among them is the Spent Shale (XR) and the Shale Fines (FX). The FX is the rock in granulometry inferior to that used in the process and the XR is the rock after the processing. In this work, the preparation, characterization and tests of copper - activated material obtained from these two shale processing by - products, FX and XR, were carried out for the partial removal of sulfur compounds from shale oil. The main objective was to develop a FX or XR based material that reduced about 10 % of the sulfur content in the shale fuel oil. Materials produced with FX and XR, at 350 °C and 600 °C, were prepared and tested in two granulometries and with CuCl and CuSO₄ as the source of copper. The characterization of the materials was performed by thermal and spectroscopic methods, including by EPR spectroscopy. Tests of adsorption of sulfur compounds of shale oil with activated and doped materials and determination of the sulfur content in the oil were carried out before and after the desulphurisation. The total copper deposition was confirmed by ICP OES at concentrations of 1.80 to 8.13 % wt, and the results of the spectroscopic analyzes by EPR proved the presence of Cu(II). It was also observed the magnetization of the materials prepared at 600 °C, probably due to magnetite formation (Fe₃O₄) and consequently spinel ferrite CuFe₂O₄ type. The adsorption tests showed that the sulfur adsorption capacity of the adsorbent materials prepared in the lower granulometry was 0.05 to 0.16 mg S per g of adsorbent in the shale fuel oil. With these results, it is possible to achieve the goal of reducing the sulfur content of shale oil to below 1.00 % wt.

Keywords: Shale. Adsorption. Desulfurization. Shale fuel oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico de produção e consumo de óleo combustível no Brasil: média anual de 2014 a 2017 e valores mensais de janeiro/17 a novembro/17.	20
Figura 2 - Modelo molecular de uma estrutura média do querogênio $C_{645}H_{1017}O_{17}S_4N_{15}$ proposto por Siskin e Katritzky (1995) e XIAOPING et al. (2015).	21
Figura 3 - Foto com esquema da composição das camadas mineradas na PETROBRAS/SIX.	22
Figura 4 - Esquema da mineração de xisto na PETROBRAS/SIX, mostrando a lavra, britagem, empilhamento e peneiramento.	23
Figura 5 - Esquema do processamento de xisto na PETROBRAS/SIX, mostrando a retortagem e produtos obtidos.	23
Figura 6 - Teor de enxofre no óleo combustível de xisto no período de 08/05/2014 a 08/07/2017.	24
Figura 7 - Variação da dificuldade de hidrotratamento de compostos contendo enxofre em razão de seu tamanho molecular.	26
Figura 8 - Oxidação de Dibenzotiofeno (DBT) para a sulfona correspondente como primeira etapa da dessulfurização oxidativa (ODS)	27
Figura 9 - Fluxo de processo típico para extração convencional de compostos de enxofre.	28
Figura 10 - Mecanismos das interações de adsorventes com contaminantes orgânicos. Círculos - Partição de partículas ou adsorção. I - interação eletrostática entre adsorvente e contaminante orgânico, II - atração eletrostática entre adsorvente e contaminante orgânico polar e III – atração eletrostática entre adsorvente e contaminante orgânico não-polar.	29
Figura 11 - Representação esquemática da rede de poros de um adsorvente.	31
Figura 12 - Difratoograma de raio-X do subproduto denominado finos de xisto.	33
Figura 13 - Tipos mais importantes de grupos de superfície que podem estar presentes nas superfícies de estruturas mais complexas de carbono.	35
Figura 14 - Mecanismos de interações das superfícies de carbono com metais.	37

Figura 15 - Estrutura cristalina de ZnFe_2O_4 (espinélio) e NdFeO_3 (perovskita).....	38
Figura 16 - Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na ferrita (Fe_3O_4).....	38
Figura 17 - Fluxograma para a obtenção de material ativado dopado com cobre.....	44
Figura 18 - Foto da etapa de carbonização realizada em mufla controlada por microprocessador (esquerda) e representação esquemática do reator de terracota (direita) utilizado.....	46
Figura 19 - Curva da análise termogravimétrica das matérias primas utilizadas.	50
Figura 20 - Formação de cristais de cobre na etapa de impregnação.	52
Figura 21 - Águas de lavagem dos materiais com água quente, apresentando coloração verde oriunda da redução de parte do Cu^{2+} no tratamento com CuCl_2	53
Figura 22 - Esquema simplificado de alguns grupos de superfície em carvão ativado. Estes grupos são ligados à anéis aromáticos.	55
Figura 23 - Representação esquemática do comportamento ácido e básico dos grupos de superfície contendo oxigênio.....	56
Figura 24 - Curva termogravimétrica dos materiais preparados com sulfato de cobre a 350 °C e finos de xisto de maior granulometria (FXM350S), finos de xisto de menor granulometria (FXm350S), xisto retornado de maior granulometria (XRM350S) e xisto retornado de menor granulometria (XRm350S).	59
Figura 25 - Curva termogravimétrica dos materiais preparados com sulfato de cobre a 600 °C, e xisto retornado de maior granulometria (XRM600S), xisto retornado de menor granulometria (XRm600S), e finos de xisto de maior granulometria (FXM600S), finos de xisto de menor granulometria (FXm600S).....	60
Figura 26 - Curva termogravimétrica dos materiais preparados com cloreto de cobre a 350 °C, e finos de xisto de menor granulometria (FXm350Cl), finos de xisto de maior granulometria (FXM350Cl), xisto retornado de menor granulometria (XRM350Cl) e xisto retornado de maior granulometria (XRm350Cl).	60
Figura 27 - Curva termogravimétrica dos materiais preparados com cloreto de cobre a 600 °C, e xisto retornado de maior granulometria (XRM600Cl), xisto retornado de menor granulometria (XRm600Cl), e finos de xisto de	

maior granulometria (FXM600Cl), finos de xisto de menor granulometria (FXm600Cl).	61
Figura 28 - Possíveis formas de ligação do material adsorvente com íons metálicos.	62
Figura 29 - Espectros EPR comparando o FXm350S e o FXm350Cl.	64
Figura 30 - Espectros EPR comparando xisto retornado maior e XRM350S.	65
Figura 31 - Espectros EPR comparando materiais obtidos com CuSO_4 e CuCl_2	65
Figura 32 - Oxidação e redução da semiquinona, típico radical livre orgânico.	66
Figura 33 - Espectros EPR comparando finos de xisto menor com FXm350Cl.	66
Figura 34 - Espectros EPR comparando xisto retornado menor com XRM600S demonstrando formação de estrutura magnética de Fe_3O_4	67
Figura 35 - Teste de aproximação de ímã de neodímio nos materiais preparados a 600 °C: XRM600S, XRM600S, FXM600S, FXm600S, XRM600Cl, XRM600Cl FXM600Cl e FXm600Cl, para comprovar o forte magnetismo das amostras.	68
Figura 36 - Teste de aproximação de ímã de neodímio em alguns dos materiais preparados a 350 °C: FXm350S, XRM350S, FXm350Cl e FXM350Cl.	68
Figura 37 - Gráfico comparativo dos resultados das análises de enxofre no óleo de xisto após teste de adsorção com os materiais dopados preparados e o óleo tratado	71
Figura 38 - Comparativo dos resultados das análises de enxofre no óleo de xisto após teste de adsorção com os materiais adsorventes dopados preparados e o óleo centrifugado (gráfico de barras) com o teor de cobre presente nos materiais adsorventes dopados preparados (gráfico de linha)	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química média do Xisto Irati de São Mateus do Sul	33
Tabela 2 - Classificação dos ácidos e bases duros e moles de Pearson.	36
Tabela 3 - Programação de aquecimento do equipamento LECO TGA 601 para as análises termogravimétricas.....	42
Tabela 4 - Lista dos materiais preparados a partir de finos de xisto e xisto retornado e sais dopantes CuCl_2 e CuSO_4	45
Tabela 5 - Análise elementar das matérias primas	49
Tabela 6 - Análise termogravimétrica das matérias primas.....	51
Tabela 7 - Análise de cobre total nas matérias primas.....	51
Tabela 8 - Valor de pH das matérias primas após lavagem com água quente	53
Tabela 9 - Leituras sucessivas do valor de pH dos materiais preparados após lavagem com água quente	54
Tabela 10 - Análise elementar dos materiais preparados.	57
Tabela 11 - Análise termogravimétrica dos materiais preparados.....	58
Tabela 12 - Resultado das análises de cobre total por <i>ICP OES</i> nos materiais preparados	62
Tabela 13 - Valores calculados de RLO - Radical livre orgânico.....	63
Tabela 14 - Teor de enxofre adsorvido do óleo combustível de xisto após teste de adsorção com os materiais dopados preparados.....	70
Tabela 15 - Capacidade de adsorção de enxofre alcançada pelos materiais adsorventes preparados	72

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ANP	- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	- American Society for Testing and Materials
BET	- Brunauer, Emmett, Teller – Cálculo utilizado para determinação de área superficial
BT	- Benzotiofeno
CONAMA	- Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBT	- Dibenzotiofeno
DQ/UFPR	- Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná
EPA	- Environmental Protection Agency
EPR	- Espectroscopia de ressonância eletrônica
FX	- Finos de Xisto
HDS	- Hidrodessulfurização
ICP OES	- Espectrometria de plasma indutivamente acoplado.
IL	- Líquidos iônicos
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
LABPPAM	- Laboratório de processos e projetos ambientais
MP	- Material particulado
ODS	- Dessulfurização oxidativa
PETROBRAS-	Petróleo Brasileiro S/A
Petrosix®	- Marca registrada do processo de retortagem do xisto, patenteado pela PETROBRAS
RLO	- Radical livre orgânico
SIX	- Unidade de Industrialização do Xisto
T	- Tiofeno
TGA	- Análise termogravimétrica
XR	- Xisto retortado

LISTA DE NOMENCLATURA DOS MATERIAIS PREPARADOS

FXM350Cl – Material preparado a partir de Finos de Xisto maior, até 350 °C, com CuCl_2

FXm350Cl – Material preparado a partir de Finos de Xisto menor, até 350 °C, com CuCl_2

FXM350S – Material preparado a partir de Finos de Xisto maior, até 350 °C, com CuSO_4

FXm350S – Material preparado a partir de Finos de Xisto menor, até 350 °C, com CuSO_4

FXM600Cl – Material preparado a partir de Finos de Xisto maior, até 600 °C, com CuCl_2

FXm600Cl – Material preparado a partir de Finos de Xisto menor, até 600 °C, com CuCl_2

FXM600S – Material preparado a partir de Finos de Xisto maior, até 600 °C, com CuSO_4

FXm600S – Material preparado a partir de Finos de Xisto menor, até 600 °C, com CuSO_4

XRM350Cl – Material preparado a partir de Xisto Retornado maior, até 350 °C, com CuCl_2

XRm350Cl – Material preparado a partir de Xisto Retornado menor, até 350 °C, com CuCl_2

XRM350S – Material preparado a partir de Xisto Retornado maior, até 350 °C, com CuSO_4

XRm350S – Material preparado a partir de Xisto Retornado menor, até 350 °C, com CuSO_4

XRM600Cl – Material preparado a partir de Xisto Retornado maior, até 600 °C, com CuCl_2

XRm600Cl – Material preparado a partir de Xisto Retornado menor, até 600 °C, com CuCl_2

XRM600S – Material preparado a partir de Xisto Retornado maior, até 600 °C, com CuSO_4

XRm600S – Material preparado a partir de Xisto Retornado menor, até 600 °C, com CuSO_4

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 O ENXOFRE NOS ÓLEOS COMBUSTÍVEIS COMO CONTAMINANTE AMBIENTAL	17
1.2 ÓLEO COMBUSTÍVEL DE XISTO	19
1.3 PROCESSAMENTO DE XISTO E GERAÇÃO DE SUBPRODUTOS	24
1.4 REMOÇÃO DE ENXOFRE DOS ÓLEOS COMBUSTÍVEIS.....	25
1.5 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO SOBRE ADSORVENTE SÓLIDO.....	29
1.6 CARVÃO ATIVADO	30
1.7 DOPAGEM DE CARVÃO ATIVADO COM ÍONS DE COBRE.....	34
1.8 ESPINÉLIOS DE FERRO.....	37
1.9 DETERMINAÇÃO DE CARBONO E HIDROGÊNIO	39
1.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	39
1.11 MATERIAL ADSORVENTE E ATIVADO OBTIDO DE SUBPRODUTOS DE XISTO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE ÓLEO COMBUSTÍVEL DE XISTO	40
2 OBJETIVOS.....	41
2.1 OBJETIVO GERAL	41
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3 MATERIAL E MÉTODOS	42
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DE XISTO (XISTO RETORTADO E FINOS DE XISTO).....	42
3.1.1 Análise elementar das matérias primas.....	42
3.1.2 Análise termogravimétrica para determinação de umidade, material volátil e cinzas nas matérias primas.	42
3.1.3 Análises de cobre total nas matérias primas.	43
3.2 PREPARO DE MATERIAL ATIVADO DOPADO COM COBRE.....	43
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS.....	46
3.3.1 Análise elementar nos materiais preparados.	46
3.3.2 Análise termogravimétrica para determinação de umidade, material volátil e cinzas nos materiais preparados.....	47
3.3.3 Análises de cobre total nos materiais preparados.....	47
3.3.4 Análises de Cu(II) nos materiais preparados, por espectroscopia de <i>EPR</i>	47

3.4 ANÁLISES DE TEOR DE ENXOFRE DO ÓLEO DE XISTO.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS: FINOS DE XISTO E XISTO RETORTADO.....	49
4.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS	52
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DOPADOS PREPARADOS.....	56
4.3.1 Análise de carbono e hidrogênio	56
4.3.2 Análise termogravimétrica	58
4.3.3 Determinação de Cobre Total por <i>ICP OES</i>	61
4.3.4 Determinação de cobre (II) por <i>EPR</i>	63
4.4 TESTES DE ADSORÇÃO PARA DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DE XISTO ..	69
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	74
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	74
REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Os principais agentes da poluição atmosférica em gases de combustão são o material particulado (MP), o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os óxidos de enxofre (SO_x) (CARVALHO e LACAVA, 2003). O dióxido de enxofre (SO₂) é um gás incolor, de odor forte, que pode ser oxidado a SO₃, que reagindo com vapores de água gera o ácido sulfúrico como visto anteriormente. É também precursor de sulfatos, principais componentes das partículas inaláveis (diâmetro menor que 10 µm). Estes compostos de enxofre são gerados principalmente em processos de queima de óleo combustível, refinarias de petróleo, veículos a diesel e indústrias de papel e celulose (LUCON, 2003).

Essas substâncias causam desconforto na respiração e provocam doenças respiratórias, podendo agravar problemas cardiovasculares já existentes. SUNYER (2003) sugere que o SO₂ presente na poluição atmosférica pode desempenhar um papel independente no desencadeamento de eventos cardíacos isquêmicos

Os mecanismos biológicos que ligam a poluição do ar à doença cardíaca envolvem efeitos diretos de poluentes no sistema cardiovascular, sangue e receptores pulmonares e/ou efeitos indiretos mediados pelo estresse oxidativo pulmonar e respostas inflamatórias. Os efeitos diretos podem ocorrer por meio de agentes que facilmente atravessam o epitélio pulmonar na circulação, como gases, juntamente com constituintes solúveis de MP (por exemplo, metais de transição). Esses efeitos diretos da poluição do ar representam uma explicação plausível para a ocorrência de respostas cardiovasculares rápidas (em algumas horas), como o aumento dos infartos do miocárdio. Os efeitos indiretos crônicos podem ocorrer através do estresse oxidativo pulmonar e/ou inflamação induzida por poluentes inalados. Posteriormente, isso pode contribuir para um estado inflamatório sistêmico, que pode prejudicar a função vascular e acelerar a arteriosclerose. (BROOK *et al*, 2004)

Emissões não desejadas, como óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP), dióxido de enxofre (SO₂) e hidrocarbonetos podem prejudicar o meio ambiente contribuindo com o aquecimento global e a chuva ácida. Os níveis de NO_x, MP, SO₂ e fuligem tem aumentado com o tempo. A Organização Mundial da Saúde (WHO) reportou aumento de 8 % na poluição do ar, globalmente, no período de 2008 a 2013 e peritos ambientais tem avisado que esta situação só tende a piorar

no futuro. A emissão contínua de gases poluidores na atmosfera levará a uma crise na saúde pública (YANG *et al.*, 2016).

De acordo com a EPA - Environmental Protection Agency, USA, dióxido de enxofre (SO_2) é um dos gases mais preocupantes com relação a saúde da população. Sintomas como a irritação do nariz e da garganta, seguido de broncoconstrição e dispneia, especialmente em indivíduos asmáticos, são geralmente experimentados após exposição a níveis aumentados de dióxido de enxofre (KAMPA e CASTANAS, 2008). O SO_2 é utilizado como indicador para a presença dos SO_x . Medidas de controle do SO_2 geralmente reduzem a exposição a todos os SO_x , pois os demais apresentam-se em menores concentrações.

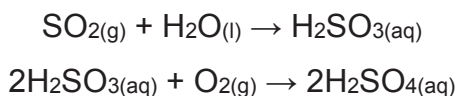
A maior fonte de SO_2 na atmosfera é a queima de combustíveis fósseis para geração de energia e outros processos industriais. Em altas concentrações, SO_x podem causar danos a árvores e plantas inibindo seu crescimento, além de contribuir para a formação de chuva ácida, que pode prejudicar ecossistemas.

Com a industrialização mundial, crescem cada vez mais as preocupações com o meio ambiente, pois as indústrias se utilizam dos recursos naturais para os processos de produção, com geração de resíduos, dentre estes as emissões gasosas resultantes do processo de combustão, o qual ocorre na maioria das vezes pelo uso de caldeiras, com aproveitamento do vapor, de forma direta, ou de forma indireta quando o vapor é aproveitado na geração de energia.

1.1 O ENXOFRE NOS ÓLEOS COMBUSTÍVEIS COMO CONTAMINANTE AMBIENTAL

O enxofre está presente em combustíveis fósseis, como o petróleo e derivados de xisto, cuja combustão produz dióxido de enxofre que combinado à água e submetido a oxidação resulta em chuva ácida (equações 1). Por isso, a legislação de alguns países exige a redução do conteúdo de enxofre nos combustíveis. Devido à estas exigências, as refinarias estão enfrentando o desafio de produzir combustíveis cada vez mais limpos (AVIDAN *et al.*, 2001). Em 1998 a União Europeia exigiu a redução drástica dos níveis de enxofre, introduzindo gradualmente limites a partir do ano 2000 (KNUDSEN *et al.*, 1999). Legislações semelhantes foram aplicadas no Estados Unidos na mesma época, definindo

reduções do teor de enxofre no diesel de 500 para 15 mgL⁻¹ e na gasolina de 350 para 30 mgL⁻¹.



(1)

Além da EPA, outras agências de proteção ambiental pelo mundo, estão definindo regras cada vez mais severas para reduzir a emissão de SO₂ e poluentes que formam os SO_x, através de parâmetros para a qualidade do ar, e do controle da qualidade dos combustíveis.

Considerando a necessidade de se estabelecer estratégias para o controle e recuperação da qualidade do ar e a prevenção de sua degradação, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos. Para cumprir estes limites, é necessário controlar a concentração de enxofre nos óleos combustíveis que serão utilizados. Desta forma, em 1999 a ANP estabeleceu a especificação dos óleos combustíveis a serem comercializados no País, definindo para o enxofre o limite máximo de 1,0 % m/m nas regiões metropolitanas de São Paulo, Baixada Santista, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Curitiba e Porto Alegre e 2,5 % m/m nas demais regiões do País.

Em 27 de janeiro de 2016 a ANP estabeleceu novas regras referentes ao controle da qualidade dos óleos combustíveis, em que inclui novos limites de especificações tendo em vista o controle de emissões, alterando o teor máximo permitido de enxofre de 2,5 % em massa (fora das regiões metropolitanas) para 2,0 % em massa.

O percentual máximo de 1,0 % em massa de enxofre, antes exigido apenas nas regiões metropolitanas (ANP, 1999), foi considerado inicialmente para ser o limite máximo para todo óleo combustível comercializado no território nacional nessa revisão, mas devido à dificuldade de alguns produtores em atender este requisito, ainda foi mantido um limite menor apenas para as regiões metropolitanas. Essa situação demonstra a tendência de diminuição do limite de teor de enxofre em combustíveis, e intensifica a importância da pesquisa de novos processos de dessulfurização.

1.2 ÓLEO COMBUSTÍVEL DE XISTO

A Unidade de Industrialização do Xisto (SIX), da PETROBRAS, situada em São Mateus do Sul - Paraná é referência mundial em pesquisa, exploração e processamento de xisto. A SIX possui uma tecnologia consolidada de processamento do xisto, denominada Petrosix®, e hoje, processa cerca de 7.800 toneladas de xisto diariamente. Entre os produtos oriundos do xisto que a Petrobras gera na SIX, há óleo combustível, nafta, gás combustível, gás liquefeito e enxofre e ainda subprodutos, como a água de xisto, o xisto retornado e os finos de xisto, que podem ser utilizados nas indústrias agrícola, como condicionadores de solos, ou como fertilizantes, e na indústria cimenteira, de cerâmica e de asfalto.

A demanda nacional por óleos combustíveis industriais apresenta uma tendência de crescimento, enquanto a legislação ambiental vem se tornando cada vez mais restritiva em relação ao teor de enxofre permitido nos combustíveis em geral. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), vem reduzindo o limite de enxofre permitido, que para os óleos combustíveis em 1999 era de 2,5 % m/m, atualmente é de 2,0 % m/m, e há previsão de reduzir para 1,0 % m/m nos próximos anos.

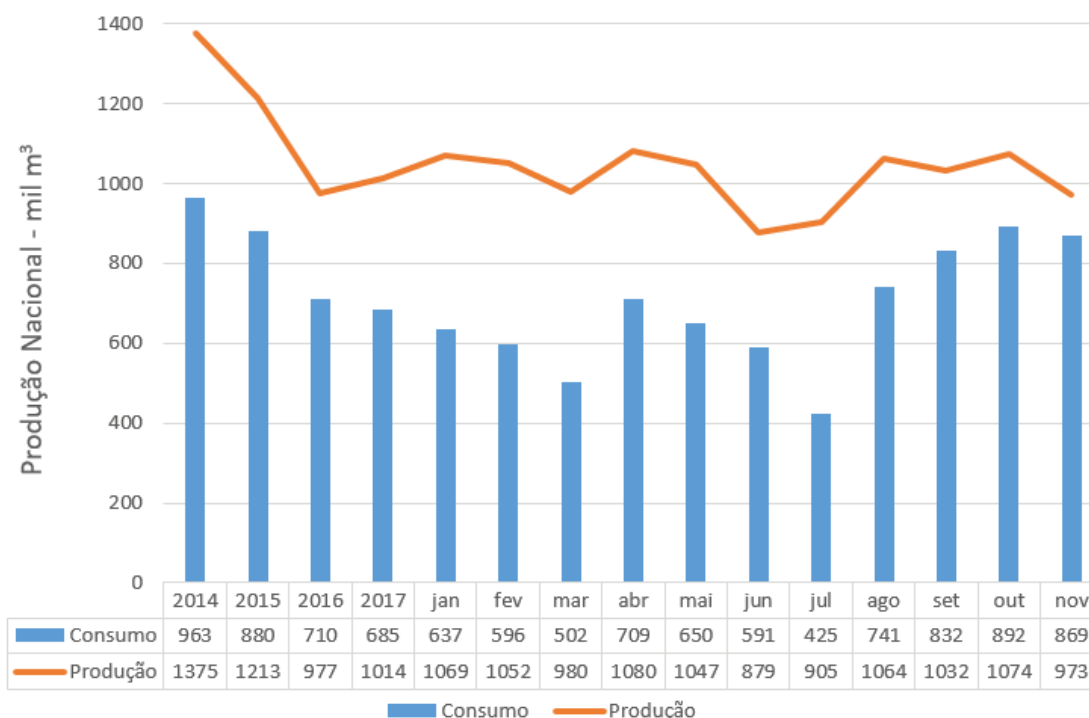
Este limite de teor de enxofre é aplicável para os óleos combustíveis produzidos de diferentes origens, englobando o petróleo e também o xisto. A PETROBRAS possui a Unidade de Industrialização do Xisto (SIX), que produz o óleo combustível de xisto, cujo teor de enxofre oscila entre 0,9 e 1,2 % m/m, pois o xisto *in natura* possui cerca de 4,5 % m/m de enxofre em sua constituição original. Ou seja, este óleo atende a legislação vigente (o limite atual ainda é 2,0 % m/m), mas existe a preocupação com dificuldades de especificação do produto após a próxima revisão da legislação (expectativa que mude para 1,0 % m/m).

Desta forma, tornou-se necessário avaliar as possíveis formas de realizar a dessulfurização do óleo combustível de xisto, e entre elas está a adsorção com carvão ativado com cobre (WANG *et al*, 2006), técnica utilizada como base para este trabalho, uma vez que pode ser uma opção interessante, principalmente se o material adsorvente ativado a ser utilizado neste processo for produzido a partir de subprodutos próprios, como os finos de xisto ou o xisto retornado.

A observação do mercado de óleos combustíveis também corrobora a necessidade de avaliar as possibilidades de dessulfurização, pois pode-se notar que

a produção nacional de óleos combustíveis industriais em 2017 foi de 1014 mil m³, contra 977 mil m³ em 2016, indicando uma tendência de crescimento, como pode ser visto na Figura 1, e assim enfatizando a importância da minimização da poluição ambiental através da redução dos teores de enxofre nestes combustíveis.

Figura 1 - Gráfico de produção e consumo de óleo combustível no Brasil: média anual de 2014 a 2017 e valores mensais de janeiro/17 a novembro/17.



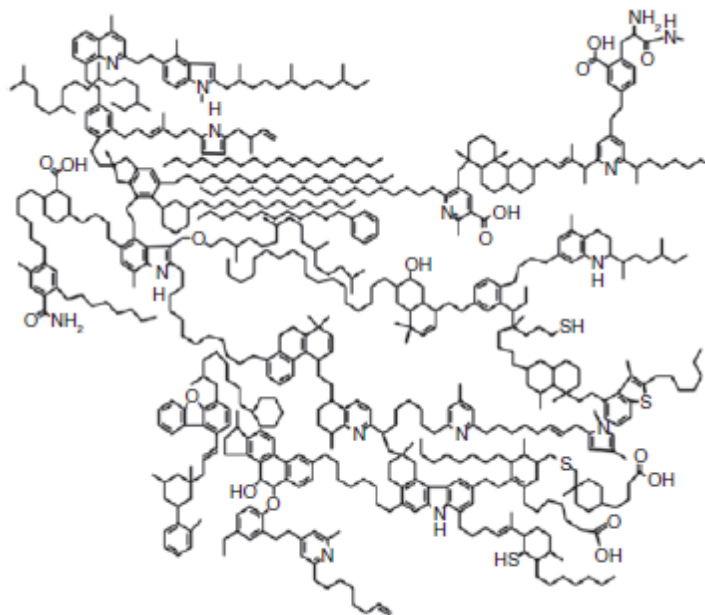
Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2017.

De acordo com MARTINS *et al*, 2010, xistos são rochas sedimentares naturais que consistem de uma matriz mineral porosa intercalada por querogênio, representando de 10 a 65 % da massa total. A matriz mineral consiste em carbonatos, quartzo e argila.

O termo querogênio é usado para caracterizar a matéria orgânica sólida em todas as rochas sedimentares e o querogênio encontrado no xisto é uma mistura heterogênea complexa de compostos orgânicos. O peso molecular médio é da ordem de 3000 u, e uma fórmula empírica aproximada seria C₂₀₀H₃₀₀SN₅O₁₁ (KHRAISHA, 1998). SISKIN e KATRITZKY (1995) descreveram que os querogênios dos xistos são ricos em estruturas de hidrocarbonetos e propuseram um modelo de querogênio, mostrado na Figura 2, como C₆₄₇H₁₀₁₇N₁₉O₁₇S₄. Neste modelo, pode-se

notar a presença de enxofre na molécula, explicando a origem do enxofre no óleo combustível de xisto.

Figura 2 - Modelo molecular de uma estrutura média do querogênio C₆₄₅H₁₀₁₇O₁₇S₄N₁₅ proposto por Siskin e Katritzky (1995) e XIAOPING et al. (2015).



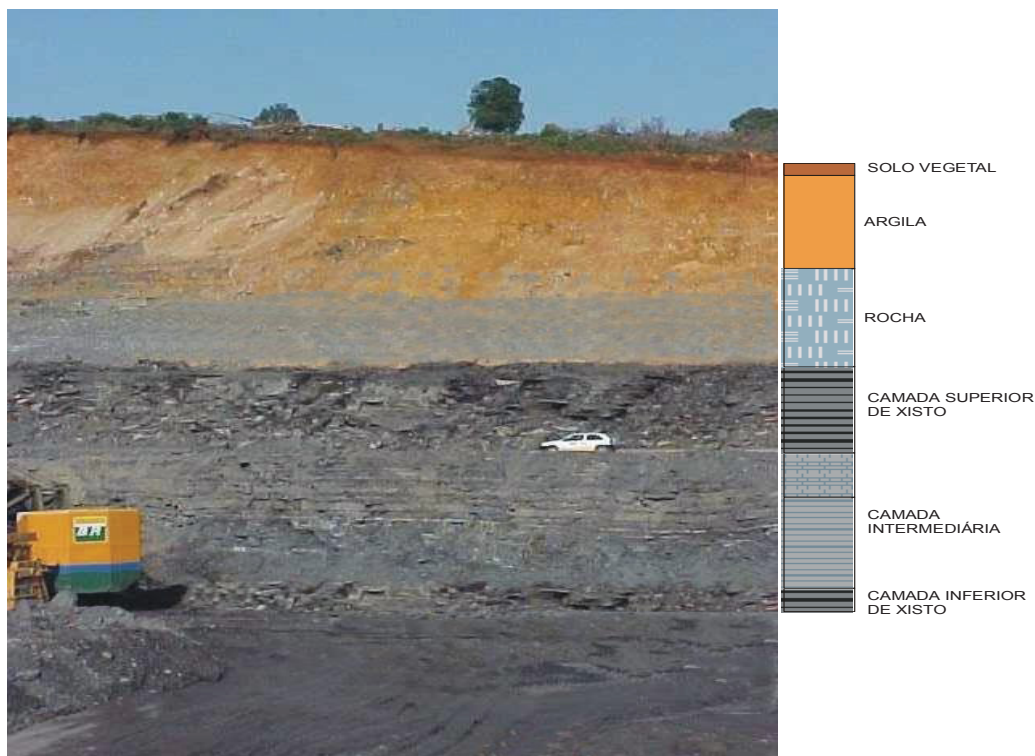
Fonte: RAJA et al., 2018

A rocha é minerada a céu aberto em duas camadas, separadas por uma camada de calxisto, portanto denominadas de camada superior de xisto e camada inferior de xisto, que apresentam praticamente a mesma composição química, apenas com maior teor de enxofre na camada inferior. A profundidade total de retirada de material pode chegar a 40 metros. O local de onde é retirado o xisto e demais camadas necessárias é denominado cava da mina.

Esta camada intermediária denominada calxisto é formada por camadas menores intercaladas de calcário de xisto e siltito. Atualmente são mineradas cerca de 4.000 toneladas diárias de calxisto, da qual pode-se separar 280 toneladas de calcário de xisto. (Figura 3)

Em seguida o xisto minerado é transportado para um britador, de modo a adequar sua granulometria às condições ideais de processamento. Os fragmentos passam por um sistema de peneiramento para garantir a granulometria necessária para o melhor rendimento do processo Petrosix®.

Figura 3 - Foto com esquema da composição das camadas mineradas na PETROBRAS/SIX.

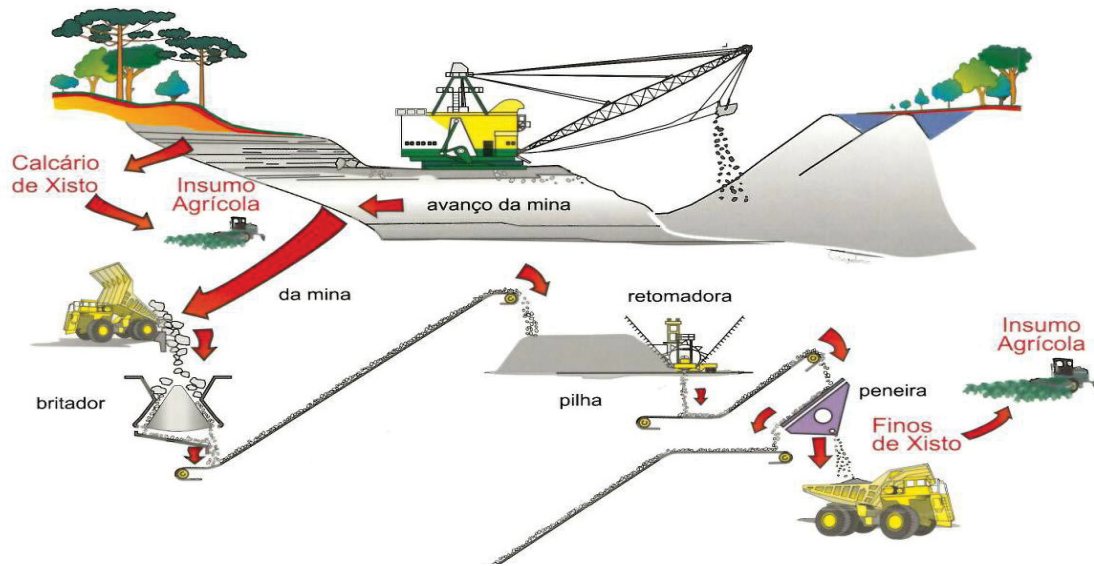


Fonte: PETROBRAS/SIX

Entretanto, parte do xisto, após a britagem, apresenta-se em condição granulométrica abaixo do limite mínimo requerido para o processo Petrosix®. (Figura 4). Este material recebe a denominação de Finos de xisto, e conserva integralmente o conteúdo orgânico e mineral do xisto. Atualmente, a produção diária chega a 1.500 toneladas de finos de xisto.

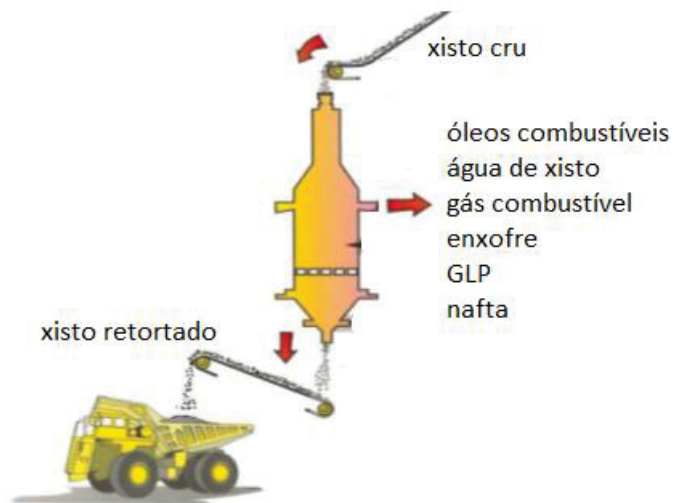
Em seguida, os fragmentos de dimensões adequadas são empilhados por um equipamento denominado retomadora, que tem por objetivo garantir a homogeneidade da mistura de xisto superior e inferior e da faixa granulométrica, de forma a preservar a estabilidade do processo de pirólise durante a passagem do xisto na retorta. Este xisto acondicionado nas pilhas é então levado por uma correia para a retorta, onde é aquecido a alta temperatura (cerca de 500 °C) e assim libera a matéria orgânica em forma de óleo, gás e água, o que representa cerca de 10 % em massa do xisto que entrou na retorta (Figura 5). Esta água produzida na retorta é processada para gerar em torno de 300 toneladas por dia do produto Água de xisto. Os 90% restantes são denominados xisto retornado, cuja produção diária é da ordem de 5.000 toneladas.

Figura 4 - Esquema da mineração de xisto na PETROBRAS/SIX, mostrando a lavra, britagem, empilhamento e peneiramento.



Fonte: PETROBRAS/SIX

Figura 5 - Esquema do processamento de xisto na PETROBRAS/SIX, mostrando a retortagem e produtos obtidos.



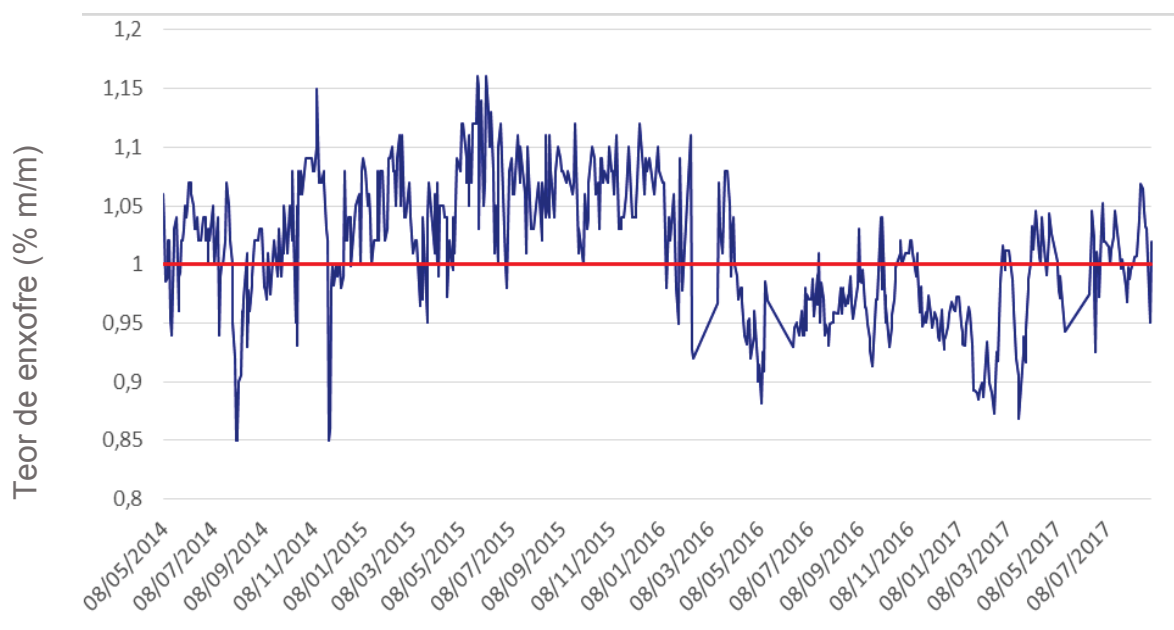
Fonte: PETROBRAS/SIX

Os óleos combustíveis industriais obtidos a partir do processo de pirólise do xisto têm como vantagens as baixas emissões de resíduos como fuligem e fumaça, além de teores de enxofre baixos quando comparados com óleos combustíveis derivados de petróleo, por isso indicados para o consumo industrial em centros urbanos, mas ainda altos segundo a última especificação da ANP. São óleos de alta

fluidez, portanto com reduzida necessidade de pré-aquecimento, o que diminui os custos operacionais de queima, sendo ideal para regiões de clima frio.

O óleo combustível de xisto produzido e comercializado pela SIX apresenta teores de enxofre próximos entre si, mas frequentemente acima de 1 % m/m. Desta forma, apesar de atender a especificação de óleo combustível definida pela legislação, fica impedida a comercialização nas regiões metropolitanas de São Paulo, Baixada Santista, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Curitiba e Porto Alegre, reduzindo o número de possíveis clientes. A Figura 6 apresenta a evolução dos teores de enxofre no óleo de xisto da SIX no período de 08/05/2014 a 08/07/2017. Em alguns dias de operação o óleo de xisto esteve dentro dos níveis de aceitação, mas ainda não se tem conhecimento do motivo dessas variações, apenas suspeita-se de diferenças na formação geológica.

Figura 6 - Teor de enxofre no óleo combustível de xisto no período de 08/05/2014 a 08/07/2017



Fonte: PETROBRAS, 2017.

1.3 PROCESSAMENTO DE XISTO E GERAÇÃO DE SUBPRODUTOS

Antes do xisto entrar na retorta para a pirólise a cerca de 500 °C, passa por um peneiramento final, em que parte da rocha é separada por apresentar granulometria inferior a ideal para o processo de pirólise, os de finos de xisto. A parte que está com as características adequadas para o processo Petrosix® é

direcionada para a retorta, onde ocorre a pirólise e geração dos produtos. Cerca de 10 % em massa da rocha é transformada em produtos comerciais. O restante é denominado genericamente de xisto retornado.

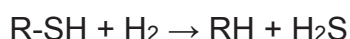
Atualmente estes materiais são enviados novamente para a cava da mina, com o objetivo de reconstruir a topografia do terreno como parte da estratégia de recuperação ambiental das áreas mineradas. Entretanto, existem estudos para definir finalidades mais nobres para estes subprodutos, como o Projeto Xisto Agrícola, que já comprovou sua eficiência na agricultura (ARAÚJO, 2011; ARAÚJO, 2015; TONET, 2015; VIGNOLO, 2011) e seu caráter de baixa toxicidade (NICOLINI et al, 2011 e NICOLINI et al, 2015)

Acredita-se que estes produtos também tenham potencial para desenvolvimento de um material adsorvente ativado a ser aplicado no tratamento do próprio óleo de xisto.

1.4 REMOÇÃO DE ENXOFRE DOS ÓLEOS COMBUSTÍVEIS

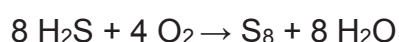
A remoção de compostos de enxofre é uma operação importante no refino de petróleo, e é realizado através de processos catalíticos operados em altas temperaturas (cerca de 300 °C) e altas pressões (de 20 a 100 atm) usando catalisadores de Co-Mo / Al₂O₃ ou Ni-Mo / Al₂O₃ (GATES et al., 1979).

A hidrodessulfurização (HDS), processo mais usual para a remoção de enxofre, (equação 2), apresenta algumas limitações, como o alto consumo de hidrogênio e de energia, associado ao alto custo dos catalisadores, além da dificuldade em remover enxofre presente em determinados compostos, como os aromáticos do tipo do benzotiofeno e seus derivados (MACHADO et al, 2013).



(2)

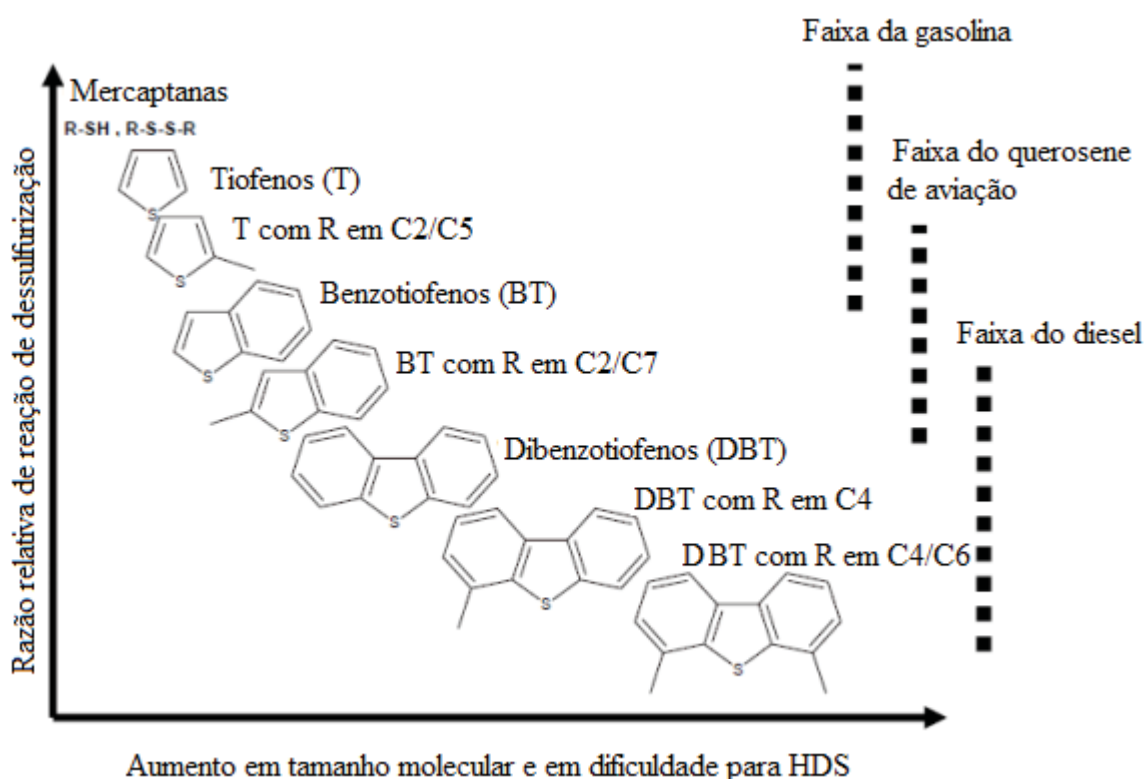
O H₂S produzido no processo da hidrodessulfurização é utilizado na produção de enxofre elementar através do processo Claus (equação 3), que consiste basicamente de duas etapas em série: uma térmica e outra catalítica. A recuperação de enxofre se situa entre 95 e 99% em m/m (ZARENEZHARD, 2009).



(3)

O processo de hidrodessulfurização (HDS) é altamente eficiente na remoção de tióis ($R-SH$), sulfetos ($R-S$) e disulfetos ($R-S-S-R'$), mas menos eficaz para derivados de tiofenos. Assim, os compostos de enxofre que permanecem nos combustíveis de transporte são principalmente tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquilados. A Figura 7 mostra a crescente dificuldade em dessulfurizar estas moléculas em razão de seu tamanho molecular.

Figura 7 - Variação da dificuldade de hidrotratamento de compostos contendo enxofre em razão de seu tamanho molecular



Fonte: ZHAO, 2009.

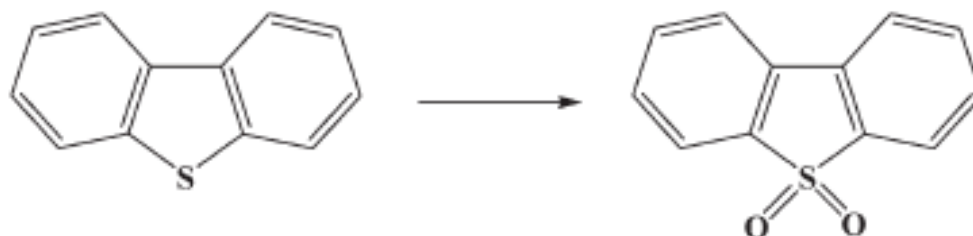
Assim, processos alternativos vêm sendo estudados mais recentemente, tais como a dessulfurização oxidativa (ODS), a dessulfurização extrativa convencional, a dessulfurização extrativa usando líquidos iônicos, a biodessulfurização, e a dessulfurização por adsorção (MOREIRA e PAIS, 2010), inclusive com carvões ativados dopados com metais, técnica utilizada como base para este projeto.

Na dessulfurização oxidativa (ODS) os sulfetos de maior peso molecular são oxidados adicionando um ou dois átomos de oxigênio ao enxofre usando oxidantes (peróxi ácidos orgânicos (RCO_3H) e inorgânicos) sem quebrar quaisquer ligações

carbono-enxofre, produzindo sulfóxido ($R_2S=O$) e sulfona ($R-S(=O)(=O)-R'$), respectivamente. Estes compostos oxidados são então extraídos ou adsorvidos do óleo devido à sua maior polaridade relativa. Este processo é realizado a baixa temperatura (cerca de 50 °C) e pressão atmosférica. Portanto, a ODS é basicamente um processo em dois estágios; oxidação, seguida de extração líquida.

Como exemplo, podemos ver na Figura 8, a oxidação de Dibenzotiofeno (DBT) para a sulfona correspondente. As sulfonas produzidas através da oxidação dos derivados de DBT apresentam maior polaridade e peso molecular, o que facilita sua separação por extração, destilação ou adsorção.

Figura 8 - Oxidação de Dibenzotiofeno (DBT) para a sulfona correspondente como primeira etapa da dessulfurização oxidativa (ODS)



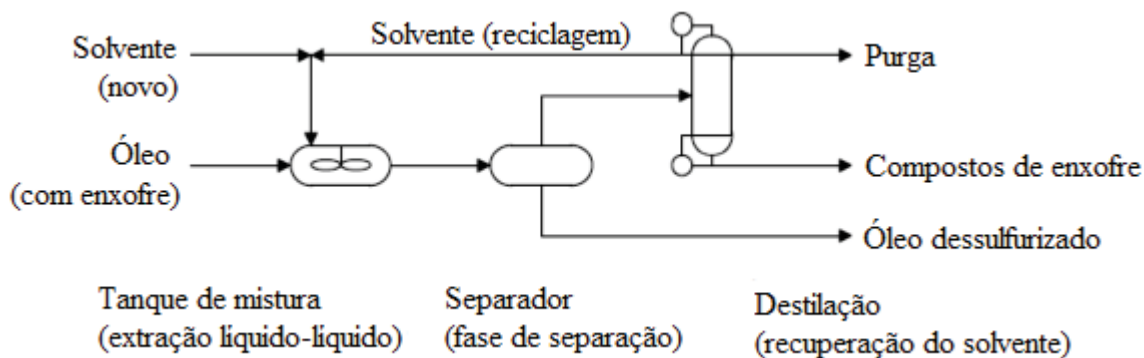
Fonte: ZHAO, 2009

A dessulfuração extrativa é a separação de compostos de enxofre do óleo combustível por extração e baseia-se no fato de que os compostos de enxofre são mais solúveis que os hidrocarbonetos em solventes seletivos apropriados (PAWELEC *et al.*, 2012). É um processo de extração líquido-líquido e as duas fases líquidas devem ser imiscíveis. O líquido a ser dessulfurizado é misturado com o solvente e assim os compostos de enxofre são transferidos da fase óleo para o solvente devido à sua maior solubilidade no solvente. A mistura solvente-combustível é então separada por destilação, obtendo-se o óleo dessulfurizado. Existem dois processos principais: dessulfurização extrativa convencional e extração com líquidos iônicos.

Na extração convencional, o solvente utilizado para a remoção de compostos de enxofre é selecionado com base na polaridade do solvente. A Figura 9 mostra um fluxo de processo típico para extração convencional. Vários solventes já foram examinados para a remoção de compostos de enxofre, tais como acetona (C_3H_6O),

etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), sulfóxido de dimetila ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ou DMSO), álcool n-butílico ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), metanol (CH_3OH), lactonas e água (SANYANGARE, F., 2016).

Figura 9 - Fluxo de processo típico para extração convencional de compostos de enxofre



Fonte: KHALFALLA *et al*, 2009

Nestes processos de extração líquido-líquido, também são aplicados líquidos iônicos (IL), principalmente devido à possibilidade de modulação de sua natureza hidrofóbica ou hidrofílica. Os IL são utilizados em indústrias químicas, produtos farmacêuticos, separação de gases, reprocessamento de combustível nuclear, energia solar térmica, reciclagem de resíduos e dessulfurização de combustível (DARWISH, 2015). IL, tais como tetrafluoroborato (BF_4^-), cloroaluminato (Al_2Cl_7) e hexafluorofosfato (PF_6^-) são eficientes na extração de derivados de DBT contidos no óleo diesel (BRENNECKE e MAGINN, 2001).

A biodessulfurização é outra opção interessante para a dessulfurização de combustíveis. Uma vez que os microorganismos necessitam de enxofre para o seu crescimento e atividades biológicas, eles são capazes de consumir enxofre de compostos tiofênicos, como o DBT, e os converter em sulfonas (R-S(=O)(=O)-R') ou sulfóxidos ($\text{R}_2\text{S=O}$), assim reduzindo o teor de enxofre nos combustíveis. Os microorganismos são utilizados para a oxidação dos compostos de enxofre e a reação ocorre na presença de oxigênio e água nas condições ambientais. A biodessulfurização remove os compostos orgânicos de enxofre presentes nos combustíveis, mantendo a estrutura de carbono, pois o microorganismo ataca seletivamente o átomo de enxofre (DARWISH, 2015).

1.5 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO SOBRE UM ADSORVENTE SÓLIDO

Adsorção é uma técnica importante em processos de separação e purificação. Entre muitos tipos de materiais adsorventes, carvões ativados são os mais amplamente utilizados, pois tem ampla capacidade de adsorção e baixo custo.

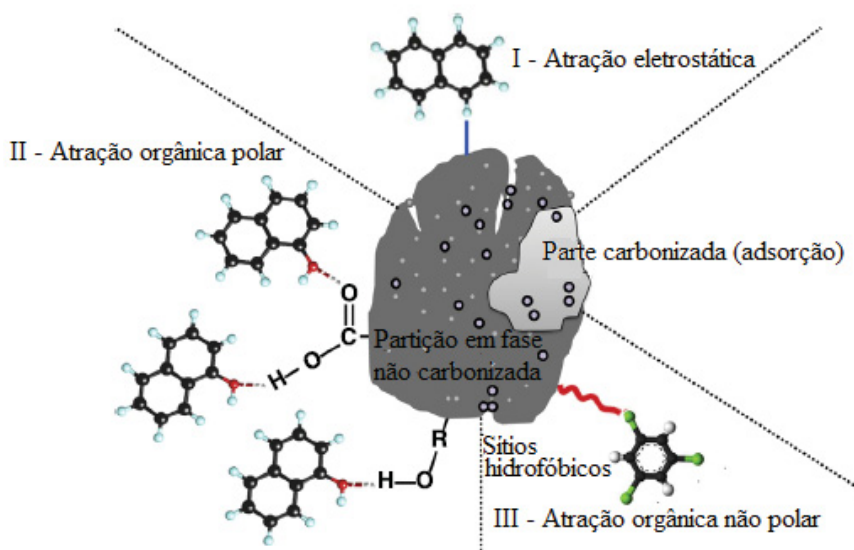
A dessulfurização por adsorção tem como base a habilidade de um adsorvente sólido em adsorver seletivamente compostos de enxofre de algum produto. Segundo BABICH e MOULIN (2003), em relação ao mecanismo de interação do composto de enxofre com o adsorvente, a dessulfurização por adsorção pode ser dividida em dois grupos:

a) Dessulfurização adsortiva: baseada na adsorção física de compostos orgânicos de enxofre na superfície do adsorvente.

b) Dessulfurização reativa por adsorção: emprega a interação química entre os compostos orgânicos de enxofre e o adsorvente. O enxofre fixa-se no adsorvente, na maioria das vezes na forma de sulfeto, e a solução livre de enxofre é liberada.

A eficiência da dessulfurização pode ser determinada por propriedades do adsorvente como a capacidade adsortiva e sua seletividade em relação aos compostos orgânicos de enxofre. Os vários mecanismos propostos para a interação do adsorvente com compostos orgânicos são resumidos na Figura 10.

Figura 10 - Mecanismos das interações de adsorventes com contaminantes orgânicos. Círculos - Partição de partículas ou adsorção. I - interação eletrostática entre adsorvente e contaminante orgânico, II - atração eletrostática entre adsorvente e contaminante orgânico polar e III – atração eletrostática entre adsorvente e contaminante orgânico não-polar



Fonte: AHMAD *et al*, 2014

A adsorção de compostos orgânicos nos carvões e materiais similares ocorre devido a alta área de superfície e a microporosidade existente. Entretanto, a atração e/ou repulsão eletrostática entre contaminantes orgânicos e adsorvente é outro possível mecanismo de adsorção. As superfícies dos materiais adsorventes são normalmente carregadas negativamente, o que poderia facilitar a atração eletrostática de compostos orgânicos catiônicos carregados positivamente. Essa atração eletrostática foi relatada por TONG *et al.* (2011) e QIU *et al.* (2009) relacionados aos estudos sobre a adsorção de corantes catiônicos. Os sistemas p aromáticos em biocarvões altamente polares, produzidos a 400 °C, são ricos em grupos funcionais de retirada de elétrons (KEILUWEIT *et al.*, 2010). Tanto grupos funcionais ricos quanto pobres em elétrons, estão presentes em biocarvões produzidos em alta temperatura; portanto, são teoricamente capazes de interagir tanto com doadores de elétrons quanto com aceitadores de elétrons (SUN *et al.*, 2012). No entanto, uma repulsão eletrostática entre compostos orgânicos aniônicos carregados negativamente e biocarvões poderia induzir a adsorção. Este fenômeno foi relatado por TEIXIDÓ *et al.* (2011) que mostraram a adsorção de sulfametazina ($C_{12}H_{14}N_4O_2S$) em biocarvão derivado de madeira produzido a 600 °C.

As empresas se preocupam muito com os resíduos gerados e em casos que não seja possível realizar a dessorção do material, o volume de adsorvente gerado pode se tornar um grande inconveniente. No caso dos subprodutos de xisto utilizados neste trabalho, o destino atual é a própria cava da mina. A PETROBRAS/SIX possui autorização ambiental para o descarte deste material nas cavas formadas durante a mineração do xisto, desde que um monitoramento ambiental de águas subterrâneas próximas seja realizado periodicamente e as especificações referentes a área e profundidade do depósito de resíduos sejam atendidas.

1.6 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado tem sido usado por várias décadas como material adsorvente em diversos ramos industriais, em aplicações para remoção de impurezas em baixas concentrações. Sua grande aplicação ocorre devido as suas características, principalmente sua porosidade, ou seja, esse material possui

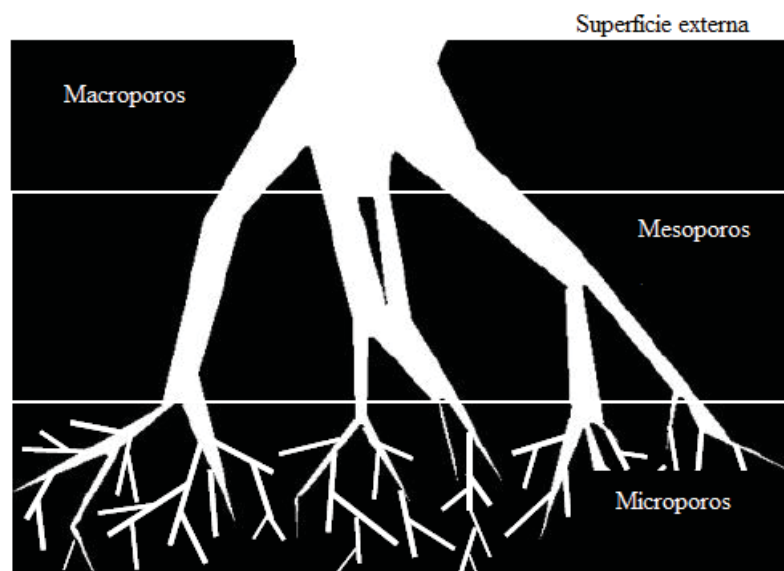
elevado volume de poros de diversos tamanhos, acarretando numa estrutura adsorvente que pode ser ocupada por moléculas (sólidas, líquidas ou gasosas) de outra substância que é chamada de adsorvato.

Materiais a base de carbono com essas características podem ser utilizados em várias áreas como: estações de tratamento de água, controle e purificação de ar atmosférico, usinas de açúcar e álcool, fábrica de bebidas, purificação e separação de produtos químicos, tratamento de resíduos, etc.

O laboratório de processos e projetos ambientais (LABPPAM) no DQ/UFPR tem produzido e testado carvões ativados derivados de diversas biomassas e de carvões minerais (DOUMER *et al.*, 2015; KHAN *et al.*, 2015; MANGRICH e SCHULTZ, 2016).

Os adsorventes de carbono têm uma estrutura de carbono porosa, que contém pequenas quantidades de heteroátomos diferentes, como oxigênio e hidrogênio. Alguns carbonos ativados também contêm quantidades variáveis de matéria mineral (teor de cinzas), dependendo da natureza da matéria-prima utilizada como precursor.

Figura 11 - Representação esquemática da rede de poros de um adsorvente



Fonte: MENÉNDEZ-DÍAZ e MARTÍN-GULLÓN, 2006

Legenda:

Microporos: com largura (L) de poro inferior a $2 \cdot 10^{-9}\text{m}$

Mesoporos: com largura (L) de poro de 2 a $50 \cdot 10^{-9}\text{m}$

Macroporos: com largura (L) de poro maior que $50 \cdot 10^{-9}\text{m}$

A estrutura porosa é a principal propriedade física que caracteriza os carbonos ativados. É formado por poros de diferentes tamanhos que, de acordo com as recomendações da *IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)*, podem ser classificados em três grupos principais (Figura 11): Microporos, Mesoporos e Macroporos.

Além disso, a presença ou ausência de grupos funcionais de superfície, formados por heteroátomos que podem se unir aos átomos de carbono nas bordas dos planos originam estruturas de carbono com diferentes propriedades químicas.

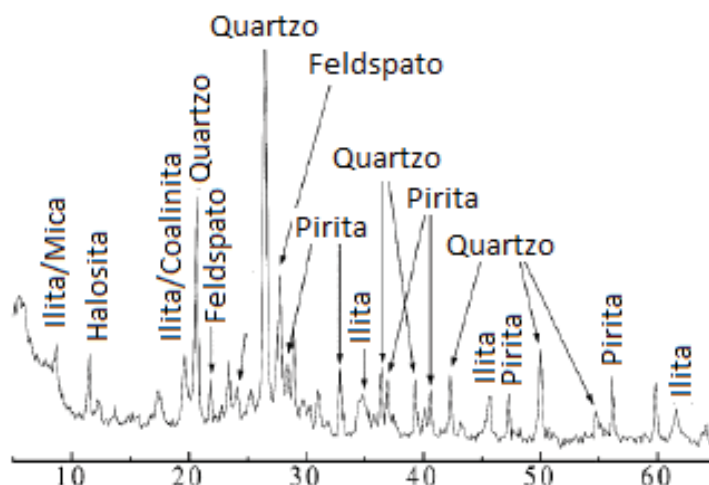
O preparo de carvão ativado requer duas etapas: a carbonização de um material carbonáceo em uma atmosfera não oxidante (pirólise) e a ativação do produto carbonizado. A carbonização consiste na decomposição térmica do material carbonáceo, e produção de novas estruturas mais estáveis, eliminando espécies gasosas e produzindo carbono fixo com predominância de estruturas aromáticas, e uma rudimentar estrutura de poros. Os poros criados nesta etapa são muito pequenos e fechados.

Durante a pirólise da matéria-prima precursora, a condensação de compostos aromáticos polinucleares e a ruptura da cadeia lateral ocorrem grupos, resultando em um resíduo de carbono (YANG, 2003).

O propósito da ativação é aumentar o diâmetro destes poros e criar novos. A ativação pode ser obtida por processos físicos ou químicos. Na ativação química, a carbonização e a ativação são realizadas simultaneamente, através de decomposição térmica do material cru impregnado por certos agentes químicos. A vantagem da ativação química é o baixo custo energético devido às menores temperaturas que as necessárias para a ativação física, além do maior rendimento. (CLAUDINO, 2003, SCHULTZ, 2016).

Neste trabalho, os materiais adsorventes são preparados a partir de dois subprodutos do processamento de xisto. RIBAS *et al* (2017) verificaram que a caracterização mineralógica do subproduto denominado finos de xisto, realizada através de difratograma de raio-X, como pode ser visto na figura 12, indica a presença predominante de quartzo, pirita (FeS_2), plagioclásio (albita) e argilominerais (ilita, esmectita, caolinita), além de, em algumas amostras, calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e zeolita (analcima).

Figura 12 - Difratoograma de raio-X do subproduto denominado finos de xisto

Fonte: RIBAS *et al*, 2017

Por serem rochas sedimentares, estes dois subprodutos do processamento de xisto apresentam teor majoritário de sílica (Tabela 1), mas ainda assim apresentam teor de carbono presente como compostos orgânicos, o que motivou a preparação destes materiais utilizando técnicas usuais para o preparo de carvões ativados, pois observa-se que o xisto retornado é composto principalmente de ácidos, bases e óxidos anfotéricos, o que garante a presença de grupos ativos de espécies minerais e resíduos orgânicos na superfície do grão, sugerindo um bom comportamento de adsorção (PIMENTEL *et al*, 2008).

Tabela 1 - Composição química média do Xisto Irati de São Mateus do Sul

Componente (%)	SALVADOR (2001)		MACHADO e BIGATÃO (2007)	REIS NETO (2009)		NICOLINI (2011)
	Superior	Inferior		Amostra 1	Amostra 2	
SiO ₂	45,22	50,01	56,1	49,8	42,6	44,4
Al ₂ O ₃	10,09	11,21	13,9	11,0	10,1	10,2
Fe ₂ O ₃	5,85	6,369	6,4	7,3	4,8	5,1
SO ₃	5,37	5,93		5,0	5,0	6,5
CaO	7,93	1,05	2,6	0,7	0,6	0,6
MgO	1,76	1,74	2,1	1,3	1,2	1,1
K ₂ O	2,08	2,19	2,9	2,0	1,8	1,8
Na ₂ O ₃	0,83	0,83	1,6	0,7	0,9	1,0
TiO ₂	0,43	0,47	0,4	0,4	0,4	0,4
P ₂ O ₅	0,48	0,41		0,3	0,1	

Fonte: RIBAS *et al*, 2017

1.7 DOPAGEM DE CARVÃO ATIVADO COM ÍONS DE COBRE

Uma textura porosa adequada é condição necessária, mas não suficiente para a otimização da capacidade de adsorção de carbonos ativados. A natureza e a quantidade de grupos de superfície que podem estar presentes nas superfícies de carbono também devem ser levadas em consideração.

Os átomos de carbono situados nas bordas dos planos são átomos de carbono não saturados, que possuem elétrons não emparelhados, que geralmente estão ligados a heteroátomos dando origem a grupos de superfície. Entre estes grupos, os que contêm oxigênio são, de longe, os mais comuns nos materiais de carbono de origem sedimentar.

Os carbonos ativados normalmente possuem uma área de borda relativamente grande, o que resulta em uma forte propensão à sorção química através de funções oxigenadas. Assim, o oxigênio molecular pode dissociar-se em átomos que reagem quimicamente com átomos de carbono para formar compostos de superfície de oxigênio. Este processo de oxidação é particularmente significativo à medida que a temperatura da reação aumenta. Em temperaturas muito altas, como acima de 600 °C, o material começa a grafitar perdendo as funções oxigenadas previamente formadas.

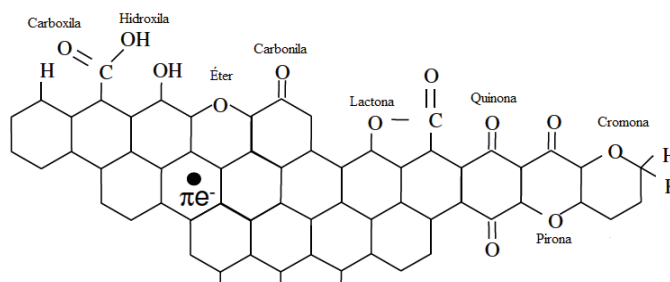
Os grupos de superfície contendo oxigênio não são formados apenas pela reação com o oxigênio, mas também podem resultar da reação com outros gases oxidantes, como ozônio (O_3), óxido nitroso (N_2O), ou dióxido de carbono (CO_2), e com soluções oxidantes como o ácido nítrico (HNO_3) ou o peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

A química da superfície dos carbonos ativados pode ser adaptada pela oxidação com diferentes agentes, a fim de criar funcionalidades de oxigênio ou por tratamento térmico para removê-las de forma seletiva ou completa dependendo das temperaturas utilizadas. A Figura 13 resume os tipos mais importantes de grupos de superfície que podem estar presentes nas superfícies de carbono.

A dopagem de carvão ativado é feita pela adsorção de uma solução de um catalisador ativo na superfície do suporte. A razão para esse procedimento é que em muitos casos, como nos de adsorção de compostos de enxofre, o material catalítico ativo é um metal nobre, caro, e muitas vezes raro na natureza (por exemplo, Pt, Pd, Rh, Au), os quais precisam ser utilizados moderadamente. Isto pode ser conseguido

utilizando-se um material ativado dopado, em que o metal ativo é disperso em um suporte sólido poroso com alta área superficial com estrutura e forma pré-definidas. Portanto, a fração mássica do catalisador ativo pode ser baixa.

Figura 13 - Tipos mais importantes de grupos de superfície que podem estar presentes nas superfícies de estruturas mais complexas de carbono.



Fonte: BANDOSZ, 2006

ANIA e BANDOSZ (2006), SEREDYCH e BANDOSZ (2010) avaliaram o desempenho de carvões modificados com metais para remoção de compostos sulfurados. Nesse estudo, foram depositados Cu(II) e Fe(III) na superfície do material ativado. Os resultados mostraram que espécies metálicas como óxidos de ferro ou cobre e cobre metálico têm efeito positivo no desempenho do carvão. A capacidade de adsorção por massa de adsorvente é maior do que a obtida para carvões sem metais.

As interações entre os ligantes inorgânicos (ânions) ou orgânicos e os íons metálicos obedecem ao princípio da teoria de ácidos e bases, moles e duros (“*hard*” e “*soft*”) sugerido por PEARSON, em 1963 (Tabela 2). Conforme o conceito de ácido e base de Lewis, o ácido é uma substância receptora de um par de elétrons e a base é uma substância doadora de um par de elétrons. PEARSON estabelece que ácidos duros “*hard*” interagem melhor com bases duras “*hard*”, por exemplo, o grupo carboxílico (base dura) interage com os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} que são ácidos duros. As bases moles “*soft*” como tio-ésteres ($\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{SR}'$), tio-álcoois (RSH) preferem ácidos moles “*soft*” como Cu^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} . O termo duro “*hard*” indica alta eletronegatividade, baixa polarizabilidade e raio iônico pequeno. E o termo mole “*soft*” indica o contrário (PEARSON, 1963; ALFARRA et al., 2004).

Tabela 2 - Classificação dos ácidos e bases duros e moles de Pearson.

Ácidos Duros	Ácidos Intermediários	Ácidos Moles
H ⁺ Li ⁺ Na ⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺	Fe ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺	Cu ⁺ Au ⁺ Ag ⁺ Hg ⁺
VO ²⁺ Mn ²⁺ Sr ²⁺ Fe ³⁺	Pb ²⁺ Sn ²⁺ Zn ²⁺	Hg ²⁺ Cd ²⁺ Pd ²⁺ Pt ²⁺
Mn ⁷⁺ Al ³⁺ Co ³⁺ Cr ²⁺ Cr ³⁺	NO ⁺ SO ₂ ⁺	Pt ⁴⁺ BH ₃
Bases Duras	Bases Intermediárias	Bases Moles
F ⁻ Cl ⁻ OH ⁻ NO ₃ ⁻ ClO ₄ ⁻ O ²⁻	N ₃ ⁻ N ₂ ⁻ Br ⁻ NO ₂ ⁻	H ⁻ I ⁻ CN ⁻ R ⁻ CO
CH ₃ COO ⁻ CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻ H ₂ O	SCN ⁻ SO ₃ ²⁻	SCN ⁻ RS ⁻ S ₂ O ₃ ²⁻
NH ₃ R-NH ₂ PO ₄ ³⁻	N ₂ C ₅ H ₅ N C ₆ H ₅ NH ₂	SC ₂ H ₄ C ₆ H ₆

Fonte: ANGELO, 2014

Os mecanismos das interações com metais estão exemplificados de forma resumida na Figura 14. Os íons metálicos podem complexar eletrostaticamente com a superfície externa (Figura 14-I) do material adsorvente ao ocuparem os sítios de cátions trocáveis, como por exemplo, K⁺ e Na⁺.

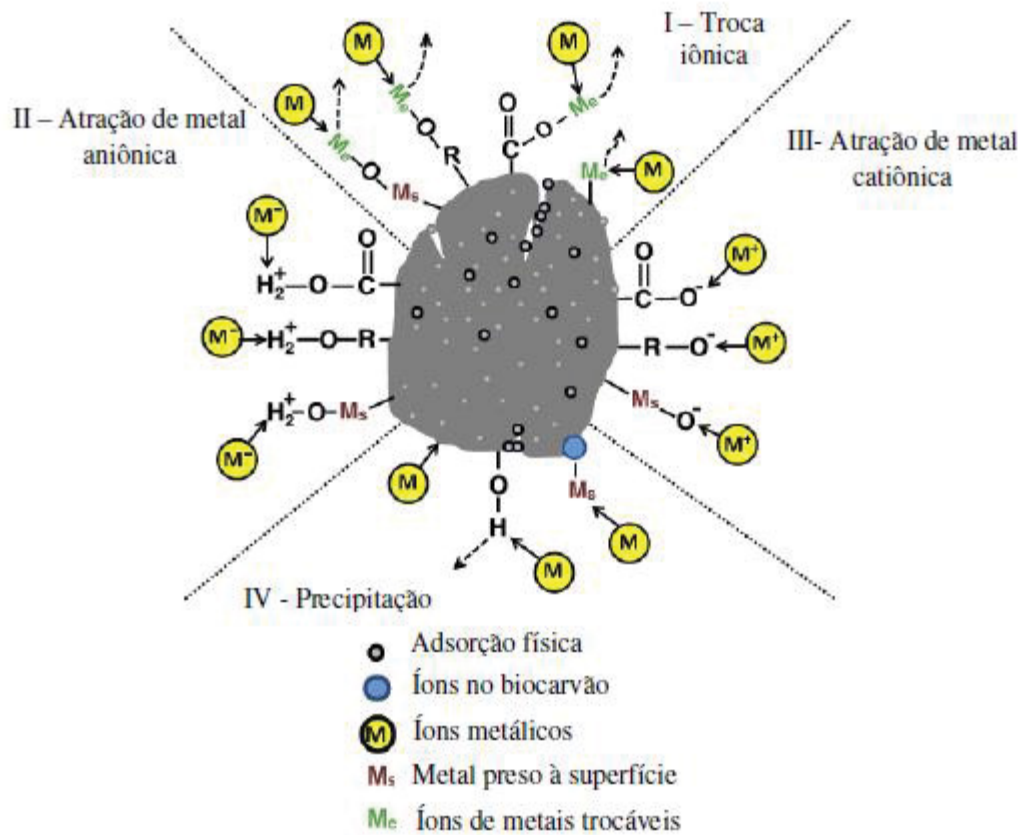
Outro processo ilustrado na Figura 14-II é a atração de íons metálicos e/ou heteroátomos negativos pela superfície carregada positivamente, como por exemplo, a desfluoretação de águas subterrâneas utilizando biocarvão de pinus.

Ou ainda a complexação com grupos funcionais, tais como carboxil (–C=O) e hidroxil (–OH), onde os íons metálicos carregados positivamente são atraídos por grupos negativos da superfície (Figura 14-III).

E ainda pode ocorrer a precipitação (Figura 14–IV) pelo contato com íons presentes no adsorvente que possibilitam formar compostos insolúveis. Um exemplo é a precipitação de Pb²⁺ com fosfato presente no biocarvão derivado de resíduos de laticínios (rico em P) em água avaliado por CAO e HARRIS (2010).

Estes mesmo mecanismos de interações podem ser utilizados para explicar a dopagem das superfícies de carbono com os metais, como o cobre.

Figura 14 - Mecanismos de interações das superfícies de carbono com metais

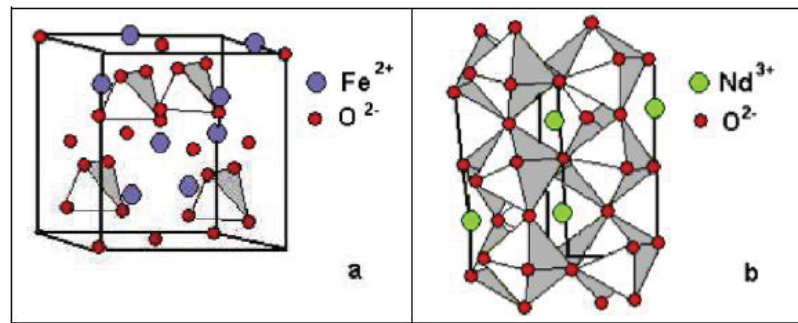


Fonte: AHMAD *et al*, 2014

1.8 ESPINÉLIOS DE FERRO

Propriedades ferromagnéticas podem ser explicadas devido à presença de espinélios de ferro, formados durante o preparo do material. As ferritas são compostos químicos com propriedades ferrimagnéticas formadas por óxidos de ferro como seu componente principal, Fe_2O_3 e FeO , que podem ser parcialmente alterados por outros óxidos de metais de transição. Entre os óxidos e ferritas de ferro, os principais são a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita (Fe_2O_3). As ferritas podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura cristalina: hexagonal ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$), granada ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), espinélio (MFe_2O_4), e perovskita (MFeO_3) onde M representa um ou mais metais de transição bivalentes (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). (KHARISOV *et al*, 2014). As estruturas de espinélio e perovskita estão exemplificadas na figura 15.

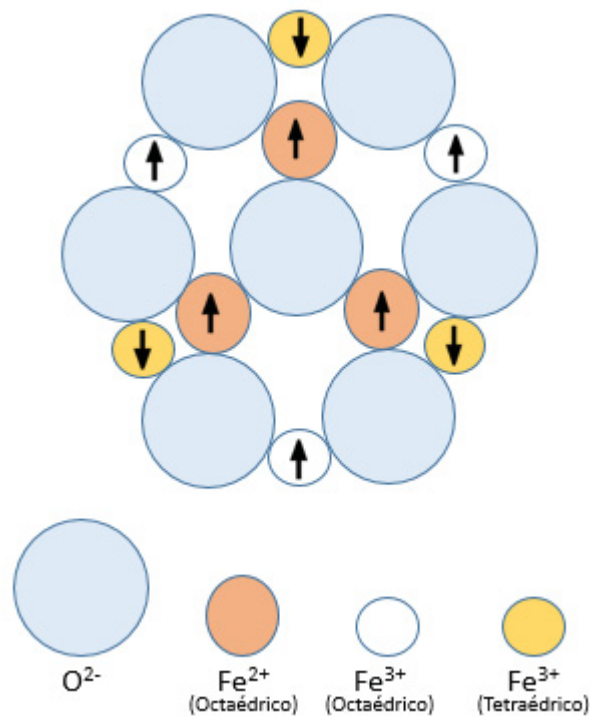
Figura 15 - Estrutura cristalina de ZnFe_2O_4 (espinélio) e NdFeO_3 (perovskita).



Fonte: Adaptado de KHARISOV *et al*, 2014

Um material ferrimagnético é um composto constituído por íons distintos, possui momento de dipolo permanente e alinhamento antiparalelo desigual (Figura 16). Na presença de um campo magnético externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado. (CALLISTER JR, 2004)

Figura 16 - Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético de spin para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na ferrita (Fe_3O_4).



Fonte: Adaptado de CALLISTER JR, 2004

Os materiais magnéticos denominados espinélio de ferro são uma importante classe de óxidos metálicos compostos contendo íons férricos e com a

fórmula estrutural geral $M^{2+}Fe^{2+}O_4$ (onde $M = Cu^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$, etc.). Os espinélios de ferro possuem propriedades físicoquímicas únicas, incluindo excelentes características magnéticas, área de superfície específica elevada, sítios ativos de superfície, alta estabilidade química, forma e tamanho ajustáveis e facilidade para serem modificados ou funcionalizados.

1.9 DETERMINAÇÃO DE CARBONO E HIDROGÊNIO

Carbono e hidrogênio são determinados em uma única medida usando o forno do equipamento TruSpec LECO, através da norma *ASTM D5373 – (Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Coke)* (SIX/Petrobras), operado a 1050 °C. Nessa etapa ocorre a conversão quantitativa de carbono e hidrogênio nos gases correspondentes, CO_2 e H_2O em atmosfera rica em oxigênio. O dióxido de carbono e o vapor de água presentes na corrente gasosa gerada são carregados por gás de arraste (hélio) para coleta de alíquotas levadas até uma célula de detecção onde há uma fonte que emite energia no espectro do infravermelho. Parte dessa energia é absorvida pelo gás em análise, e o restante chega ao detector, de forma que o equipamento pode calcular a concentração de CO_2 e de H_2O . A quantificação de C e de H na amostra é realizada em comparação com uma curva de calibração obtida com a análise de um padrão da marca LECO, com concentração conhecida de C e H, analisado em 5 diferentes massas (10 mg, 25 mg, 50 mg, 75 mg e 100 mg).

1.10 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise inicia-se a temperatura ambiente, e o aquecimento é realizado numa taxa de 6 °C min⁻¹ até 107 °C com fluxo de nitrogênio de 30 mL min⁻¹, (Tabela 3) para a determinação da umidade. Na etapa de determinação de material volátil são colocadas tampas nos cadinhos, a taxa de aquecimento passa para 43 °C min⁻¹ e o fluxo de nitrogênio mantém-se em 30 mL min⁻¹, até 950 °C. Em seguida, o equipamento cessa o aquecimento automaticamente e por troca de calor com o ambiente a temperatura baixa até 600 °C. Então o fluxo passa a ser de oxigênio a 15

mL min⁻¹ em uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ até 750 °C, para determinação do teor de cinzas.

1.11 MATERIAL ADSORVENTE E ATIVADO OBTIDO DE SUBPRODUTOS DE XISTO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DE ÓLEO COMBUSTÍVEL DE XISTO

Neste trabalho, serão preparados 16 diferentes materiais adsorventes ativados com cobre, a partir de dois subprodutos do processamento de xisto (xisto retornado e finos de xisto), em duas diferentes granulometrias (0,177 a 0,250 mm e 2 mm a 3,36 mm), utilizando duas fontes de cobre (CuSO₄ e CuCl₂), e duas temperaturas finais (350 °C e 600 °C). Estes materiais serão individualmente testados para adsorção de compostos de enxofre no óleo combustível de xisto, esperando-se uma redução de cerca de 10 % m/m.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparo, caracterização e testes de material ativado com cobre, obtido de subprodutos do processamento de xisto para remoção parcial (cerca de 10 % m/m) de compostos de enxofre de óleo combustível de xisto, de forma a obter teores abaixo de 1,00 % m/m.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização dos subprodutos de xisto (xisto retornado e finos de xisto) por análise de C e H, análise termogravimétrica para determinação de umidade, voláteis e cinzas e análise do teor de cobre.
- Preparo de materiais ativados e dopados com cobre a partir de subprodutos de xisto (xisto retornado e finos de xisto).
- Caracterização dos materiais preparados por métodos térmicos e espectroscópicos, inclusive por espectroscopia de EPR.
- Análise do teor de cobre nos subprodutos de xisto (xisto retornado e finos de xisto) e materiais preparados para verificar eficiência da dopagem.
- Testes de adsorção de compostos de enxofre do óleo combustível de xisto com os materiais ativados e dopados.
- Determinação do teor de enxofre no óleo combustível de xisto antes e após o teste de dessulfurização com os materiais ativados desenvolvidos, para verificar se houve redução de cerca de 10 % m/m.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUBPRODUTOS DE XISTO (XISTO RETORTADO E FINOS DE XISTO)

3.1.1 Análise elementar das matérias primas

Para caracterização das matérias primas, foram determinados os teores de carbono e hidrogênio no equipamento TruSpec LECO, através da norma *ASTM D5373 – (Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Coke)* (SIX/Petrobras).

3.1.2 Análise termogravimétrica para determinação de umidade, material volátil e cinzas nas matérias primas.

A análise termogravimétrica para determinação de umidade, material volátil e cinzas nas matérias primas foi realizada no equipamento LECO TGA 601, através da norma *ASTM D7582 – (Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis)* (SIX/Petrobras), com a programação conforme a Tabela 3:

Tabela 3 - Programação de aquecimento do equipamento LECO TGA 601 para as análises termogravimétricas.

Análise	Temperatura Inicial	Taxa de Aquecimento	Temperatura Final	Patamar	Atmosfera
Umidade	Ambiente	6 °C min ⁻¹	107 °C	Até massa constante	Nitrogênio
Material Volátil	105 °C	43 °C min ⁻¹	950 °C	7 minutos	Nitrogênio
Cinzas	600 °C	15 °C min ⁻¹	750 °C	Até massa constante	Oxigênio

Fonte: Autora, 2017.

Para estas análises foi utilizado cadinho de porcelana e cerca de 1 grama de cada amostra. As análises foram realizadas em triplicata, ou seja, em cada corrida

foram colocados três cadinhos com o mesmo material a ser analisado. O equipamento comporta até 15 cadinhos em cada análise, portanto 5 amostras analisadas por vez.

3.1.3 Análises de cobre total nas matérias primas.

Foi determinado o teor de cobre total nas matérias primas para possibilitar a verificação da eficiência do método de dopagem utilizado.

Estas determinações foram realizadas baseadas na norma *ASTM D6349 – (Test Methods for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)*, utilizando-se o espectrômetro de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (*ICP OES*) Varian Vista MPX – CCD *Simultaneous* (SIX/Petrobras).

Para o preparo da amostra esta foi calcinada em mufla a 800 °C em uma cápsula de porcelana, macerada com pistilo de porcelana e retida em peneira de 0,149 mm. Em seguida uma alíquota de aproximadamente 0,01 g foi colocada em uma cápsula de platina, onde se acrescentou 4 g de tetraborato de lítio, e aqueceu a 1000 °C por 7 minutos, para fusão. Após, acrescentou-se 5 mL de ácido nítrico concentrado e água deionizada para dissolução, procedendo-se a digestão da amostra por 30 minutos. A leitura do teor de cobre no equipamento pode ser realizada em vários comprimentos de onda, de forma a minimizar efeitos de interferentes. O comprimento de onda principal utilizado foi o de 327,395 nm que produziu leituras mais intensas com melhores relações sinal/ruído.

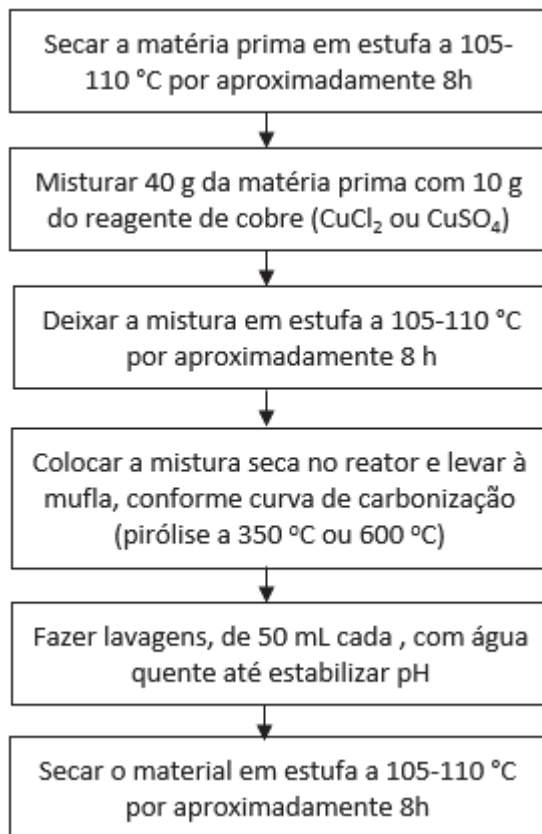
A curva de calibração foi realizada utilizando-se padrões de 1, 5 e 10 mgL⁻¹, preparados através de diluição com água deionizada a partir de padrão multielementar G2V Specsol de 100 mgL⁻¹. As amostras foram diluídas com água deionizada para interpolação na curva de calibração utilizada, ou seja, para a concentração entre 1 e 10 mgL⁻¹.

3.2 PREPARO DE MATERIAL ATIVADO DOPADO COM COBRE

Para a produção de material ativado dopado com sais de Cu(II), a partir destes dois subprodutos do processamento de xisto (finos de xisto e xisto retornado),

foi realizada carbonização (pirólise), e a ativação química (com CuCl_2 ou CuSO_4), conforme fluxograma da Figura 17, que foi adaptado do utilizado por SCHULTZ, 2016.

Figura 17 - Fluxograma para a obtenção de material ativado dopado com cobre.



Fonte: Autora, 2017.

Os seguintes parâmetros foram definidos para o preparo dos materiais:

- Reagentes: Utilizar como fonte de cobre o CuCl_2 (contra-íon redutor) e o CuSO_4 (contra-íon oxidante), separadamente.
- Matérias primas: finos de xisto e xisto retortado, separadamente.
- Granulometria: Preparar a matéria prima em duas granulometrias: Uma denominada como menor, entre 0,177 mm e 0,250 mm e uma denominada como maior, entre 2 mm e 3,36 mm.
- Temperatura final: selecionadas duas temperaturas finais para as curvas de aquecimento na mufla: 350 e 600 °C.

Seguindo estes parâmetros definidos para matéria prima e sua granulometria, reagente utilizado como fonte de cobre, e temperatura final de carbonização, foram preparados 16 materiais dopados com íons de cobre, listados na Tabela 4:

Tabela 4 - Lista dos materiais preparados a partir de finos de xisto e xisto retornado e sais dopantes CuCl_2 e CuSO_4 .

Material	Matéria prima	Granulometria	Temperatura final	Reagente
FXM350S	Finos de Xisto	2 mm a 3,36 mm	350 °C	CuSO_4
FXm350S	Finos de Xisto	0,177 a 0,250 mm	350 °C	CuSO_4
XRM350S	Xisto Retornado	2 mm a 3,36 mm	350 °C	CuSO_4
XRm350S	Xisto Retornado	0,177 a 0,250 mm	350 °C	CuSO_4
XRM600S	Xisto Retornado	2 mm a 3,36 mm	600 °C	CuSO_4
XRm600S	Xisto Retornado	0,177 a 0,250 mm	600 °C	CuSO_4
FXM600S	Finos de Xisto	2 mm a 3,36 mm	600 °C	CuSO_4
FXm600S	Finos de Xisto	0,177 a 0,250 mm	600 °C	CuSO_4
XRM600Cl	Xisto Retornado	2 mm a 3,36 mm	600 °C	CuCl_2
XRm600Cl	Xisto Retornado	0,177 a 0,250 mm	600 °C	CuCl_2
FXM600Cl	Finos de Xisto	2 mm a 3,36 mm	600 °C	CuCl_2
FXm600Cl	Finos de Xisto	0,177 a 0,250 mm	600 °C	CuCl_2
FXm350Cl	Finos de Xisto	0,177 a 0,250 mm	350 °C	CuCl_2
FXM350Cl	Finos de Xisto	2 mm a 3,36 mm	350 °C	CuCl_2
XRm350Cl	Xisto Retornado	0,177 a 0,250 mm	350 °C	CuCl_2
XRM350Cl	Xisto Retornado	2 mm a 3,36 mm	350 °C	CuCl_2

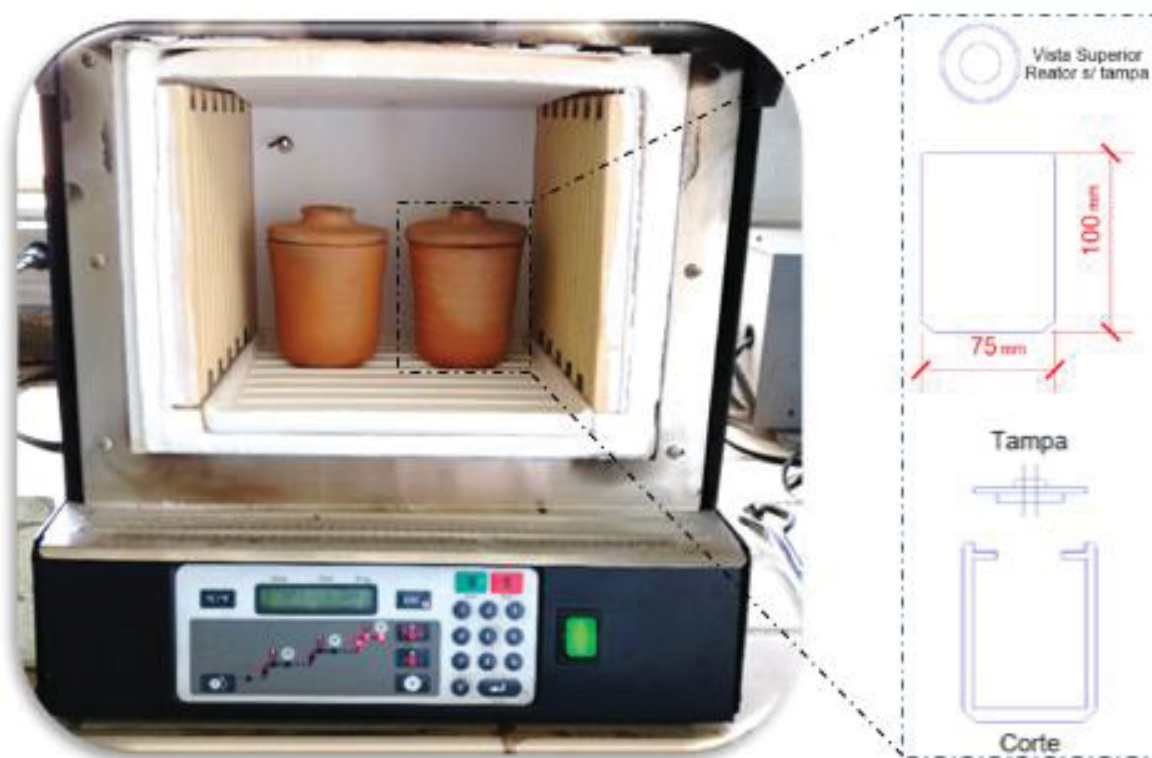
Fonte: Autora, 2017.

Para preparar os materiais, a matéria prima foi inicialmente seca em estufa a 105-110 °C até eliminação total da água, em pesa-filtro de vidro, sem tampa. Após esfriar até temperatura ambiente em dessecador, foi realizada a mistura com o reagente utilizado como fonte de cobre.

Nesta etapa de mistura, realizada em béquer de vidro, após pesar aproximadamente 40 g da matéria prima (finos de xisto ou xisto retornado), foram adicionadas cerca de 10 g do reagente fonte de cobre (CuCl_2 ou CuSO_4), retirado de frasco recém aberto, e 50 mL de água. Foi usada água deionizada, e a mistura foi agitada manualmente com bastão de vidro por cinco minutos, deixada em repouso por mais 5 minutos e então agitada novamente por mais cinco minutos. Em seguida a mistura foi deixada em estufa a 105-110 °C por cerca de 12 h para deposição do reagente.

Após este período, a mistura seca foi acondicionada num reator de cerâmica terracota e a etapa de carbonização (pirólise) foi realizada numa mufla Vulcan Ney 3-550 PD (Figura 18), controlada por microprocessador, utilizando uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até 100 °C, em seguida 5 °C min⁻¹ até a temperatura final (350 °C ou 600 °C).

Figura 18 - Foto da etapa de carbonização realizada em mufla controlada por microprocessador (esquerda) e representação esquemática do reator de terracota (direita) utilizado.



Fonte: SCHULTZ, 2016 e Autora, 2017.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS

3.3.1 Análise elementar nos materiais preparados.

Para caracterização dos materiais preparados, foram determinados os teores de carbono e hidrogênio no equipamento TruSpec LECO, conforme método já citado no item referente a caracterização das matérias primas.

3.3.2 Análise termogravimétrica para determinação de umidade, material volátil e cinzas nos materiais preparados.

A análise termogravimétrica para determinação de umidade, material volátil e cinzas dos materiais preparados foi realizada no equipamento LECO TGA 601 conforme método já citado no item referente caracterização das matérias primas.

3.3.3 Análises de cobre total nos materiais preparados.

Foi determinado o teor de cobre total nos materiais dopados desenvolvidos, para avaliar a eficiência do método de dopagem utilizado.

Estas determinações foram realizadas conforme método já citado no item referente a caracterização das matérias primas.

3.3.4 Análises de Cu(II) nos materiais preparados, por espectroscopia de *EPR*.

Para a caracterização do Cu(II) no material ativado, foi utilizada a técnica de *EPR*.

As análises de *EPR* foram realizadas em espectrômetro Bruker EMX operando em banda-X ($\approx 9,5$ GHz), com amplitude de modulação de 10 Gauss, frequência de modulação de 100 kHz e varredura de campo de 5000 G (500 mT) à temperatura ambiente (≈ 300 K). Os espectros e valores dos parâmetros de *EPR* (g-fator e interação hiperfina (A)), foram obtidos com auxílio dos programas Win-EPR® e SimFonia® (simulação). O teor de radical livre orgânico (RLO) foi obtido por cálculo da área do sinal dos espectros de EPR utilizando a aproximação $I \times (\Delta H_{PP})^2$, onde I é a intensidade do sinal e ΔH_{PP} é a largura da linha, medida de pico-a-pico da primeira derivada do espectro, em faixa de campo magnético de 5 mT. Também se utilizou o padrão *weak pitch* Bruker, com uma concentração de spin conhecida para as determinações de RLO (ANGELO, 2014) (DQ/UFPR).

3.4 ANÁLISES DE TEOR DE ENXOFRE DO ÓLEO DE XISTO

Foi analisado o teor de enxofre do óleo combustível antes e após o teste de dessulfurização para avaliação da eficiência do tratamento. As análises foram

realizadas no equipamento Multitek com a norma ASTM D5453 – *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*.

Cerca de um grama da amostra foi pesada e diluída em aproximadamente 10 gramas de tolueno. Uma alíquota de 5 microlitros foi injetada no equipamento, passando por um tubo de combustão de quartzo, preenchido com anéis de quartzo, numa atmosfera rica em oxigênio a 1100 °C. Os gases dessa combustão passam por um sistema de detecção de infravermelho, que percebe a presença do enxofre nas moléculas de SO₂ excitadas devido a alta temperatura. As concentrações são calculadas comparando-se com os resultados obtidos das análises de padrões de 400, 600, 900 e 1500 mgL⁻¹, preparados a partir de um padrão comercial da marca Specsol em matriz oleosa diluído também em tolueno. São realizadas cinco leituras de cada padrão para o cálculo da curva de calibração, cujo coeficiente determinado foi $R^2 = 0,9995$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS: FINOS DE XISTO E XISTO RETORTADO.

Conforme já citado, foram utilizados dois subprodutos do processo Petrosix®: finos de xisto e xisto retortado, em duas granulometrias diferentes, preparadas utilizando as respectivas peneiras:

- Granulometria menor: entre 0.177 e 0.250 mm;
- Granulometria maior: entre 2 e 3.36 mm.

A matéria prima denominada Finos de Xisto utilizada neste trabalho trata-se da rocha xisto *in natura*.

Para a caracterização das matérias primas (finos de xisto e xisto retortado) foram realizadas as análises de C, H, TGA, cobre total e espectroscopia de EPR.

Para a análise elementar foram utilizadas as amostras originais, antes do preparo nas duas granulometrias definidas para a obtenção dos materiais, pois este preparo é um processo meramente físico, que não deve influenciar a concentração de carbono e hidrogênio no material. Os resultados podem ser verificados na Tabela 5, onde se observa que tanto hidrogênio quanto carbono apresentaram menores concentrações a amostra de xisto retortado do que na amostra de finos de xisto, pois o xisto retortado já passou pelo processo Petrosix® de pirólise a cerca de 500 °C, o que ocasionou a quebra do querogênio presente na rocha, produzindo óleo e gases combustíveis, além de outros produtos (NICOLINI et al., 2015).

Tabela 5 - Análise elementar das matérias primas

Análise Elementar	Carbono % m/m	Hidrogênio % m/m	Razão H/C
Finos de xisto	14,28 ± 0,14	1,88 ± 0,01	0,1317
Xisto retortado	8,19 ± 0,04	0,74 ± 0,02	0,090

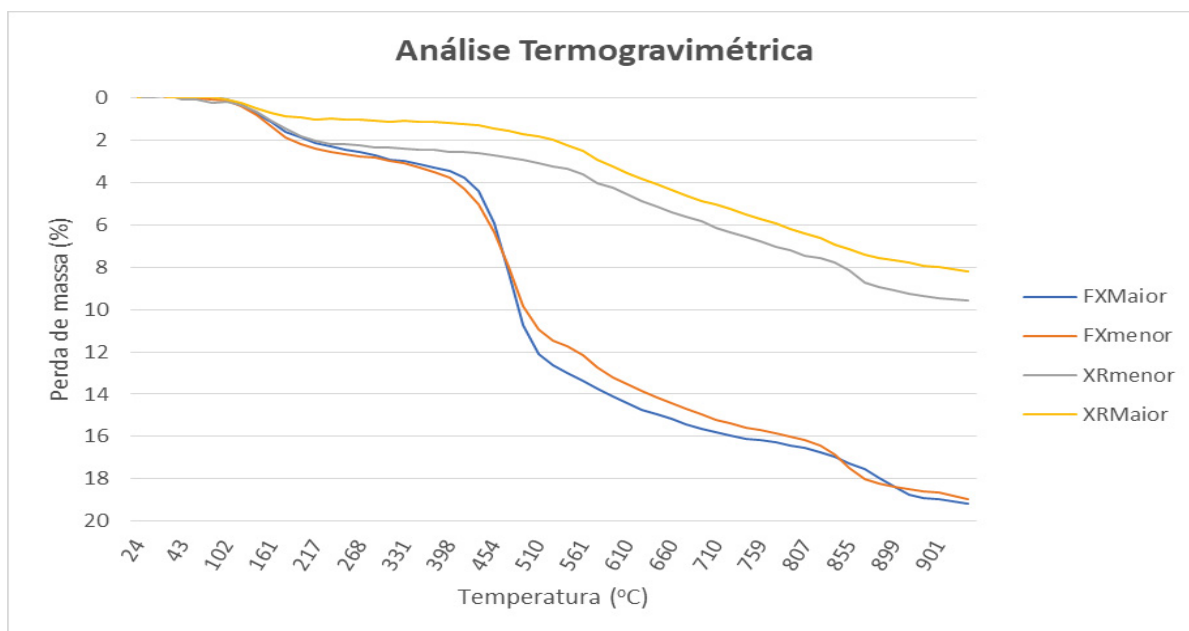
Fonte: Autora, 2017.

A relação H/C calculada a partir deste modelo de querogênio proposto por SISKIN e KATRITZKY (1995) é 0,1310, e a mesma relação calculada pelos dados experimentais para a rocha *in natura* utilizada neste trabalho é 0,1317, reforçando a existência de querogênio no xisto utilizado.

Na análise termogravimétrica foram utilizadas as quatro amostras (Finos de xisto menor, finos de xisto maior, xisto retornado menor e xisto retornado maior) para permitir avaliar a influência da granulometria do material, e foi realizada conforme a ASTM D7582 – (*Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis*) (SIX/Petrobras).

Os resultados provenientes desta análise são de grande importância, uma vez que podemos prever a estabilidade do material conforme se aumenta a temperatura. Na Figura 19 está o gráfico desta análise termogravimétrica, em que se observa maior perda de massa nas duas amostras de finos de xisto (FX) em comparação com as duas amostras de xisto retornado (XR). Esse comportamento já era esperado, pois o teor de compostos orgânicos é maior na rocha *in natura*, em comparação com a rocha que já foi processada na PETROBRAS/SIX.

Figura 19 - Curva da análise termogravimétrica das matérias primas utilizadas.



Fonte: Autora, 2017

Os seguintes resultados (Tabela 6) foram obtidos através desta análise:

Tabela 6 - Análise termogravimétrica das matérias primas

TGA	Umidade m/m	% Material Volátil % m/m	Cinzas % m/m	Carbono fixo % m/m
Finos de xisto menor	2,60 ± 0,03	17,68 ± 0,10	79,58 ± 0,19	2,74 ± 0,24
Finos de xisto maior	2,26 ± 0,18	17,93 ± 0,88	79,38 ± 1,31	2,69 ± 0,52
Xisto retornado menor	1,87 ± 0,03	6,79 ± 0,04	88,74 ± 0,14	4,47 ± 0,12
Xisto retornado maior	1,24 ± 0,04	6,89 ± 0,40	90,41 ± 0,72	2,70 ± 0,73

Fonte: Autora, 2017.

Quanto à influência da granulometria, não foi possível perceber diferenças importantes entre as duas amostras de finos de xisto. No entanto no xisto retornado observou-se que a amostra com menor granulometria teve perda de massa ligeiramente maior, apesar de apresentar comportamento das curvas similar. Essa diferença provavelmente é devida a queima irregular dos fragmentos de rocha, o que pode ser reforçado pela observação visual do resíduo após a realização da análise, pois nota-se coloração heterogênea.

Além disso, foi determinada a concentração inicial de cobre nas matérias primas *in natura*, utilizando a técnica de *ICP OES*. A curva de calibração utilizada neste equipamento tem seu limite inferior em 0,01 % m/m, e ambas apresentaram valores inferiores, conforme está na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise de cobre total nas matérias primas

Cu – ICP OES	Cobre total (% m/m)
Finos de xisto	< 0,01
Xisto Retornado	< 0,01

LOQ = < 0,01

Fonte: Autora, 2017.

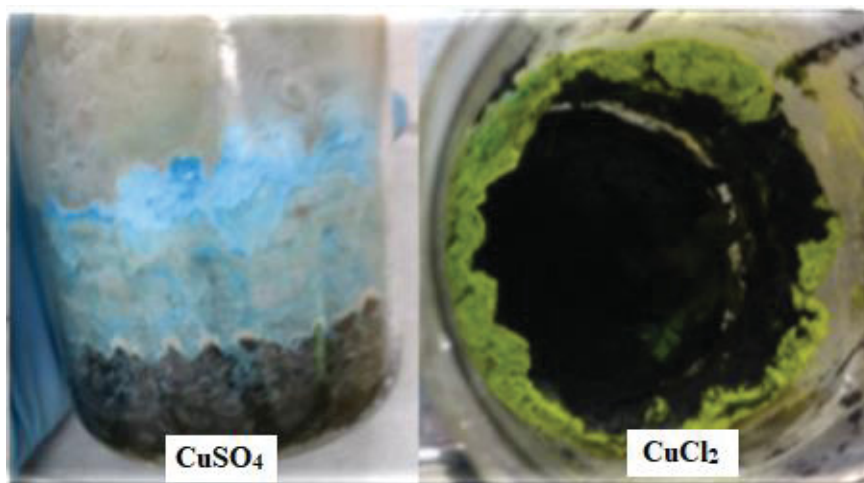
Neste caso também foram analisadas as amostras originais, antes do preparo nas duas granulometrias definidas para a obtenção dos materiais, pois este preparo não deve influenciar a concentração de cobre no material. Com esse dado, será possível comparar com as concentrações de cobre nos carvões preparados, para avaliar a eficiência do método de dopagem utilizado.

4.2 OBTENÇÃO DOS MATERIAIS

Para preparar cada material ativado com cobre, a ideia inicial era utilizar 10 g de matéria prima (finos de xisto ou xisto retortado) e 20 g da fonte de cobre (CuCl_2 ou CuSO_4) (MOOSAVI *et al*, 2012; SCHULTZ, 2016).

Entretanto, ao preparar os primeiros materiais, foi observado que na etapa de secagem da mistura em estufa, havia formação de uma fase sólida distinta na parte superior da mistura, de coloração variando de esbranquiçada a azul ou verde (Figura 20), aparentemente oriunda do reagente utilizado. Além disso, na mistura já seca ocorreram formações de cristais (observados pelo fundo do béquer), algumas vezes impedindo-o de ser retirado do béquer. A coloração esbranquiçada e azul foi observada quando foi utilizado o reagente CuSO_4 , e a coloração verde quando utilizado o CuCl_2 . A coloração verde deve resultar da mistura de azul (Cu^{2+}) mais amarelo (cobre reduzido) devido a oxidação do cloreto a cloro e de outros redutores da amostra.

Figura 20 - Formação de cristais de cobre na etapa de impregnação.



Fonte: Autora, 2017.

Essas ocorrências demonstraram também que a proporção de reagente em relação à matéria prima estava muito alta, acarretando a cristalização dos reagentes em excesso. Assim, com base na indicação visual devido à formação de cristais, foi definida nova proporção de 4:1, ou seja, 40 g de matéria prima para 10 g do reagente utilizado como fonte de cobre. Com esta nova proporção, foi possível realizar o preparo dos materiais dopados com cobre.

A etapa seguinte consistiu em realizar lavagens consecutivas dos materiais dopados, com água quente, até que o pH deste resíduo da lavagem fosse o mesmo pH da matéria prima (Tabela 8) utilizada para o preparo de cada material (finos de xisto ou xisto retornado).

Tabela 8 - Valor de pH das matérias primas após lavagem com água quente

Matéria Prima	pH após lavagem
Finos de xisto	5
Xisto Retornado	4

Fonte: Autora, 2017.

Figura 21 - Águas de lavagem dos materiais com água quente, apresentando coloração verde oriunda da redução de parte do Cu^{2+} no tratamento com CuCl_2 .



Fonte: Autora, 2017.

Durante a realização das primeiras lavagens dos materiais preparados com água quente, foi observada coloração no resíduo da filtração, em cores variando entre verde e azul (Figura 21), portanto demonstrando que o reagente utilizado como fonte de cobre ficou em excesso, o que certamente influenciaria o pH.

Após esta coloração não ser mais observada, a cada lavagem foi medido o pH, com fita indicadora universal, até leitura em conformidade com a matéria prima utilizada (Tabela 9).

Tabela 9 - Leituras sucessivas do valor de pH dos materiais preparados após lavagem com água quente

Materiais	Medições de pH após lavagem			
FXM350S	5	5	5	5
FXm350S	4	5	5	5
XRM350S	3	4	4	4
XRm350S	3	4	4	4
XRM600S	5	5	4	4
XRm600S	4	4	4	4
FXM600S	5	5	5	5
FXm600S	5	5	5	5
XRM600CI	5	5	4	4
XRm600CI	5	5	5	4
FXM600CI	5	5	5	5
FXm600CI	5	5	5	5
FXm350CI	5	5	5	5
FXM350CI	5	5	5	5
XRm350CI	5	4	4	4
XRM350CI	5	4	4	4

Fonte: Autora, 2017.

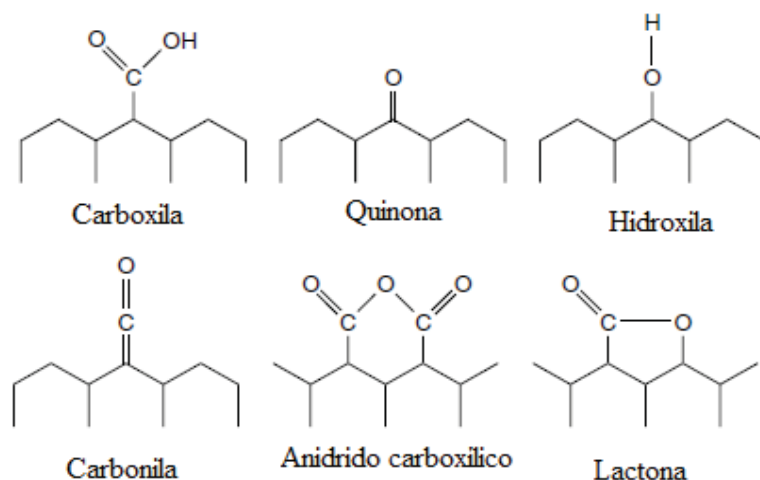
A acidez ou basicidade de um dado adsorvente depende da concentração e da força dos sítios ácidos ou básicos na superfície do material. Assim, se os grupos

ácidos são mais numerosos ou sua força é maior que a dos grupos básicos, o adsorvente será de natureza ácida e vice-versa.

Os heteroátomos ligados às superfícies do material adsorvente assumem o caráter dos grupos funcionais tipicamente encontrados em compostos aromáticos e reagem de maneira similar com muitos reagentes, desempenhando um papel fundamental na química de superfície.

As modificações químicas, particularmente a oxidação, podem ser utilizadas para adaptar efetivamente as propriedades de adsorção e de catalisador. Alguns grupos de superfície típicos, de caráter ácido, são apresentados na Figura 22. A concentração desses grupos pode ser criada ou aumentada por oxidação com oxigênio em temperaturas elevadas (BANDOSZ, 2006) e as propriedades ácidas podem ser causadas por estes grupos contendo oxigênio.

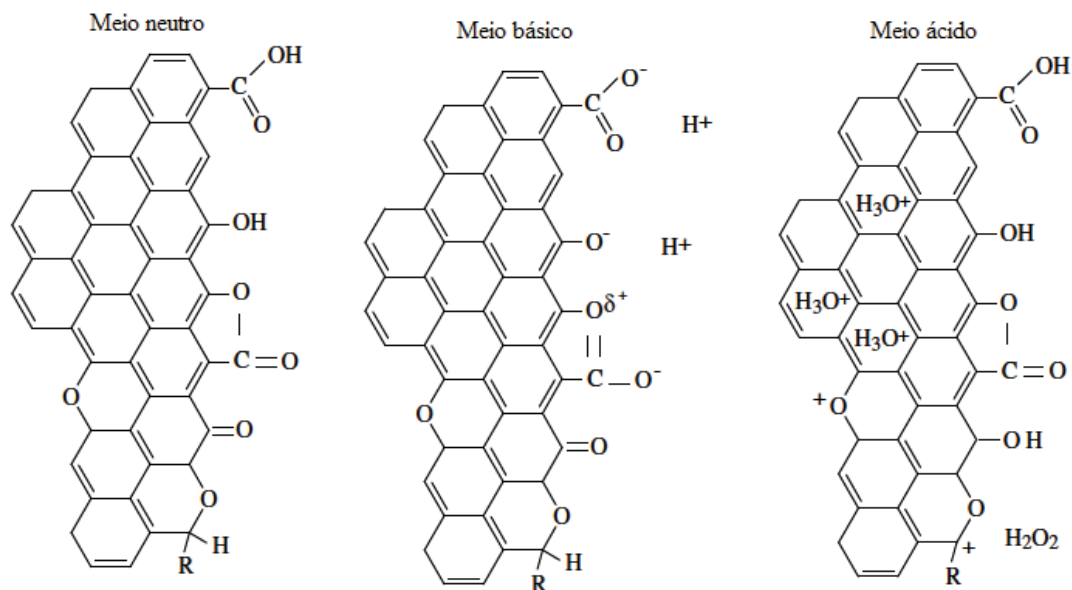
Figura 22 - Esquema simplificado de alguns grupos de superfície em carvão ativado. Estes grupos são ligados à anéis aromáticos.



Fonte: BANDOSZ, 2006

Outro fator a ser considerado é o pH do meio. As funcionalidades ácidas podem se dissociar, liberando prótons para o meio e deixando a superfície negativamente carregada. Por outro lado, os sites básicos se combinam com prótons do meio para deixar uma superfície positivamente carregada. Esse comportamento está representado esquematicamente na Figura 23.

Figura 23 - Representação esquemática do comportamento ácido e básico dos grupos de superfície contendo oxigênio.



Fonte: MENÉNDEZ-DÍAZ e MARTÍN-GULLÓN, 2006

Assim, em uma abordagem simplista, os sítios básicos são preferíveis para adsorção de moléculas ácidas enquanto os sítios ácidos funcionarão melhor para a adsorção de compostos básicos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DOPADOS PREPARADOS

4.3.1 Análise de carbono e hidrogênio

Nos resultados da análise elementar dos materiais preparados (Tabela 10), podemos observar que houve diminuição dos teores de carbono e hidrogênio em todos os materiais, provavelmente devido à etapa de carbonização (pirólise). Também aqui as maiores perdas de C e H ocorreram com o produto derivado dos finos de xisto. Os maiores teores de C e de H foram determinados nas amostras derivadas de finos de xisto preparadas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os menores nas amostras de xisto retornado preparadas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, além do fato que os teores são próximos entre as amostras.

Tabela 10 - Análise elementar dos materiais preparados.

Materiais	Carbono % m/m	Hidrogênio % m/m	Razão H/C
Finos de xisto	14,28±0,14	1,88±0,01	0,1317
Xisto retornado	8,19±0,04	0,74±0,02	0,090
FXM350S	10,69±0,42	1,335±0,098	1,249
FXm350S	10,38±0,45	1,267±0,047	1,221
XRM350S	5,140±0,083	0,3180±0,042	0,619
XRm350S	6,326±0,317	0,3970±0,096	0,628
XRM600S	3,604±0,419	0,2501±0,0115	0,694
XRm600S	4,227±0,049	0,2199±0,0139	0,520
FXM600S	8,228±0,040	0,3095±0,0159	0,376
FXm600S	6,189±0,113	0,4585±0,0124	0,741
XRM600Cl	5,281±0,190	0,2990±0,0151	0,566
XRm600Cl	3,694±0,201	0,2569±0,0161	0,695
FXM600Cl	6,646±0,143	0,3768±0,0120	0,567
FXm600Cl	8,008±0,018	0,6739±0,0139	0,842
FXm350Cl	11,88±0,37	0,9004±0,0103	0,758
FXM350Cl	10,83±0,07	1,413±0,019	1,305
XRm350Cl	3,946±0,049	0,2974±0,0134	0,754
XRM350Cl	6,283±0,366	0,3808±0,0139	0,606

Fonte: Autora, 2017.

A composição elementar dos biocarvões, carvões ativados e outros materiais adsorventes é amplamente utilizada para revelar os efeitos da temperatura de pirólise sobre sua química funcional. (AHMAD *et al*, 2014). Segundo JENKINS *et al* (1998) o principal constituinte da biomassa é o carbono, constituindo de 30 a 60 % m/m, enquanto do componente orgânico, o hidrogênio é o terceiro constituinte principal, compreendendo tipicamente 5 a 6 % m/m. Comportamento diferente foi observado nas matérias primas utilizadas e os materiais preparados neste trabalho, pois diferentemente das biomassas em geral, o xisto é uma rocha sedimentar que contém matéria orgânica (cerca de 10 %) mas apresenta teor majoritário de sílica.

4.3.2 Análise termogravimétrica

Conforme estabelecido no método ASTM D7582, obteve-se os teores de umidade, de material volátil e de cinzas dos materiais preparados, disponíveis na Tabela 11. Pode-se verificar que os teores de cinzas dos materiais preparados com finos de xisto são menores que nos materiais preparados com xisto retornado, em consonância com os resultados obtidos nas análises das matérias primas.

Tabela 11 - Análise termogravimétrica dos materiais preparados.

Materiais	Umidade % massa	Voláteis % massa	Cinzas % massa
FXM350S	0,584 ± 0,014	14,79 ± 0,183	80,26 ± 0,74
FXm350S	0,439 ± 0,025	14,64 ± 0,219	81,06 ± 0,17
XRM350S	0,314 ± 0,04	9,10 ± 0,188	89,90 ± 0,89
XRm350S	0,499 ± 0,019	8,85 ± 0,420	88,91 ± 0,13
XRM600S	0,870 ± 0,086	6,57 ± 0,124	93,85 ± 0,72
XRm600S	0,780 ± 0,044	7,49 ± 0,231	92,73 ± 0,62
FXM600S	0,784 ± 0,035	8,17 ± 0,313	88,95 ± 0,30
FXm600S	0,951 ± 0,005	9,91 ± 0,301	89,31 ± 0,63
XRM600CI	0,910 ± 0,008	8,66 ± 0,351	92,29 ± 0,63
XRm600CI	1,056 ± 0,010	7,89 ± 0,095	92,35 ± 0,73
FXM600CI	1,137 ± 0,035	8,35 ± 0,251	89,82 ± 0,67
FXm600CI	1,536 ± 0,013	13,24 ± 0,240	84,80 ± 0,92
FXm350CI	0,405 ± 0,005	11,44 ± 0,405	81,42 ± 0,47
FXM350CI	0,277 ± 0,014	15,42 ± 0,252	81,11 ± 0,71
XRm350CI	0,147 ± 0,007	10,69 ± 0,531	87,61 ± 0,65
XRM350CI	0,346 ± 0,025	11,08 ± 0,167	86,73 ± 0,22

Fonte: Autora, 2017

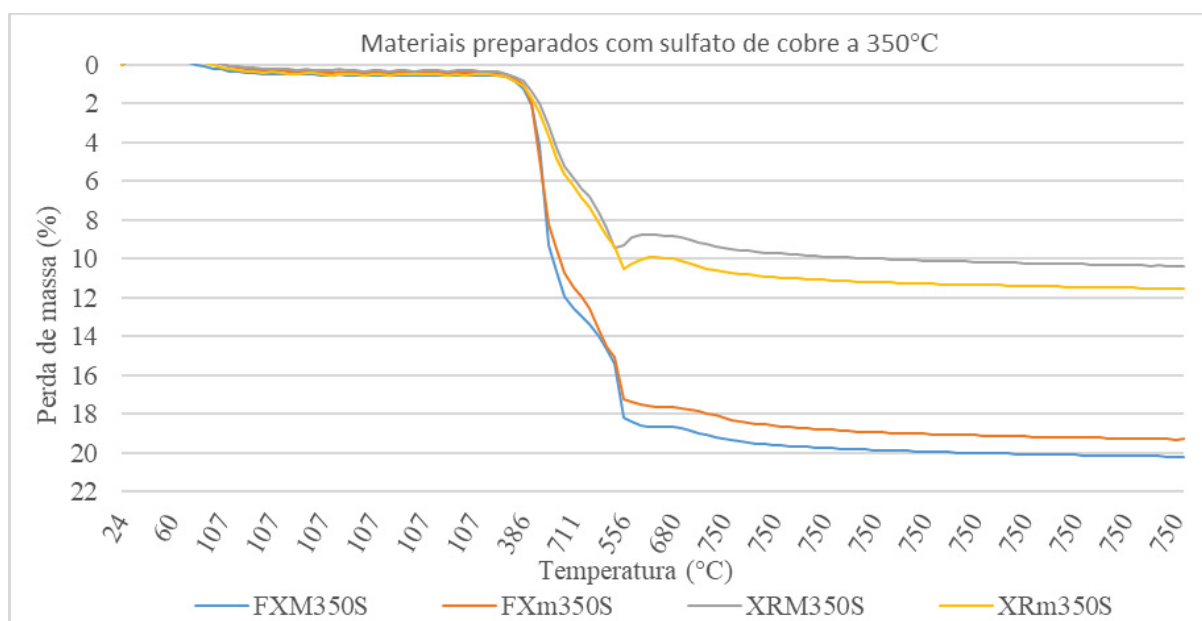
Ao comparar as duas temperaturas finais, observa-se que nos materiais preparados na curva de carbonização até 600 °C, obtém-se maior teor de cinzas que os preparados até 350 °C, o que era esperado. O teor de cinzas corresponde ao material residual de cor acinzentada que permanece ao final da combustão completa da biomassa, ou seja, se todo carbono orgânico contido na biomassa for consumido

durante a carbonização restarão apenas as cinzas, material em que se concentram todos os minerais que não se perderam durante a combustão (JENKINS et al., 1998).

Através das curvas de *TGA* pode-se analisar o comportamento dos materiais obtidos, separados por grupos de reagentes utilizados como fonte de cobre e temperatura final da curva de pirólise (Figuras 24, 25, 26 e 27).

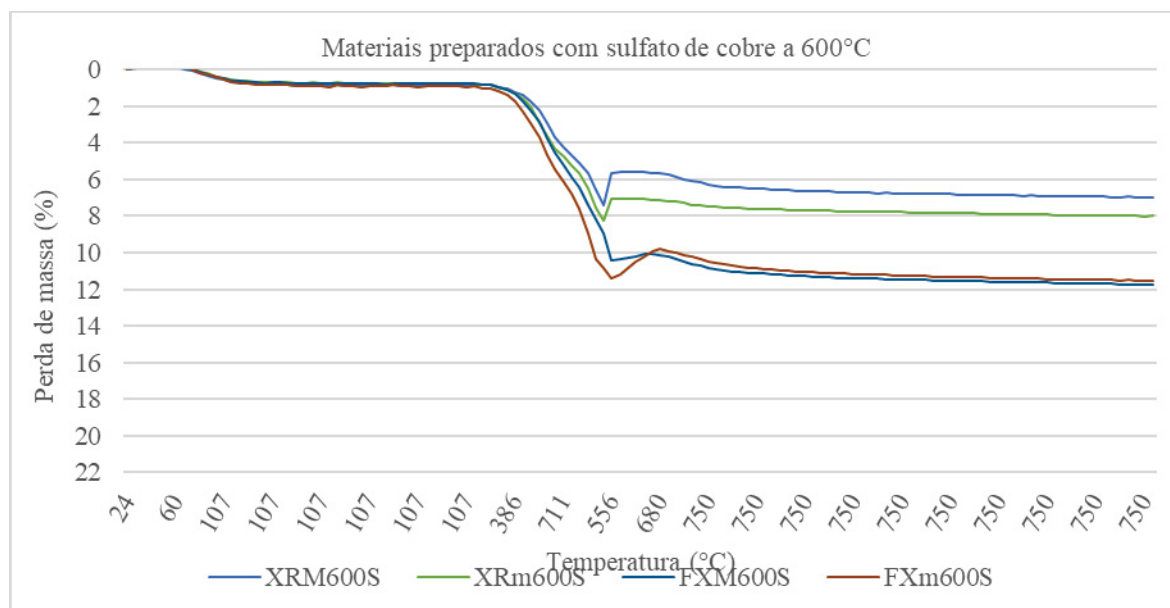
Pode-se perceber que para os materiais preparados a 350 °C, naqueles em que foi utilizado o cloreto de cobre como fonte de cobre, a perda de massa é menor. Enquanto que nos materiais preparados a 600 °C, ocorre o contrário, ou seja, a perda de massa é maior quando utilizado o cloreto de cobre.

Figura 24 - Curva termogravimétrica dos materiais preparados com sulfato de cobre a 350 °C e finos de xisto de maior granulometria (FXM350S), finos de xisto de menor granulometria (FXm350S), xisto retornado de maior granulometria (XRM350S) e xisto retornado de menor granulometria (XRm350S).



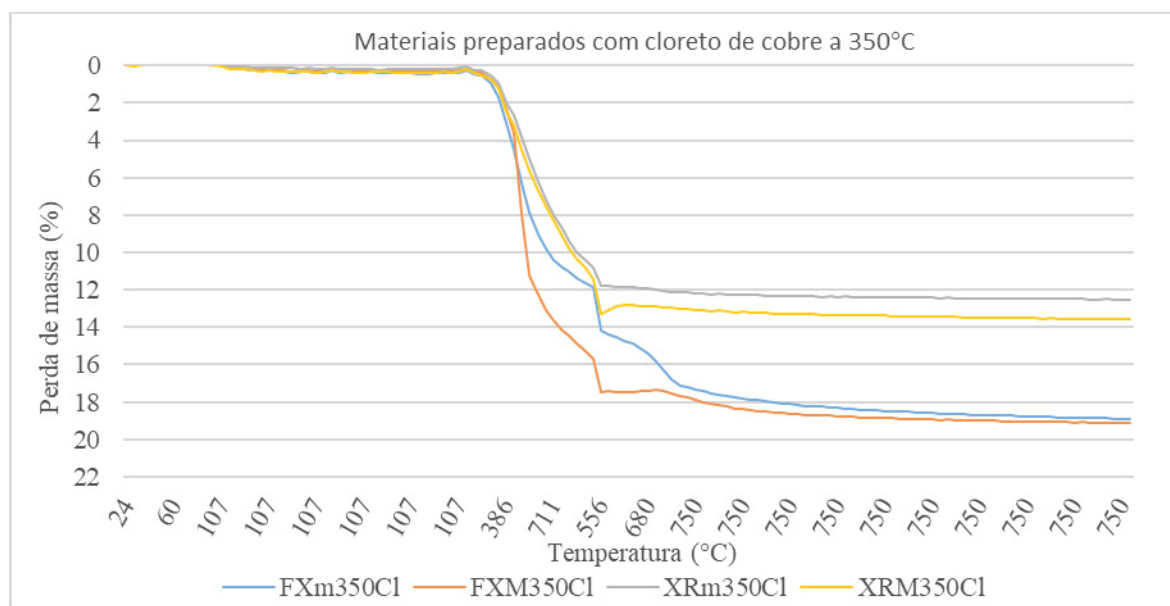
Fonte: Autora, 2017.

Figura 25 - Curva termogravimétrica dos materiais preparados com sulfato de cobre a 600 °C, e xisto retornado de maior granulometria (XRM600S), xisto retornado de menor granulometria (XRm600S), e finos de xisto de maior granulometria (FXM600S), finos de xisto de menor granulometria (FXm600S)



Fonte: Autora, 2017.

Figura 26 - Curva termogravimétrica dos materiais preparados com cloreto de cobre a 350 °C, e finos de xisto de menor granulometria (FXm350Cl), finos de xisto de maior granulometria (FXM350Cl), xisto retornado de menor granulometria (XRm350Cl) e xisto retornado de maior granulometria (XRM350Cl).



Fonte: Autora, 2017.

Tabela 12 - Resultado das análises de cobre total por ICP OES nos materiais preparados

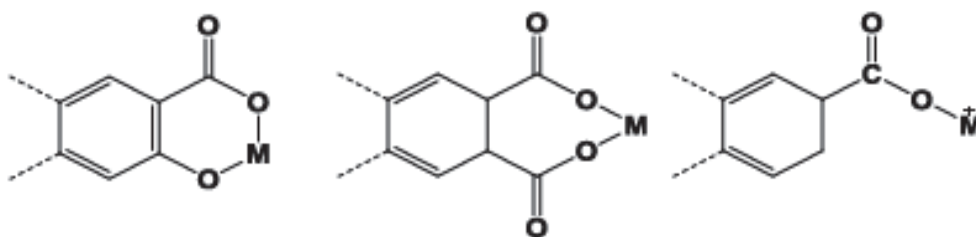
Materiais	Cobre (% massa)	Materiais	Cobre (% massa)
FXM350S	2,21±0,02	XRM600CI	2,78±0,02
FX m350S	3,70±0,04	XRm600CI	1,80±0,02
XRM350S	2,11±0,01	FXM600CI	6,08±0,05
XRm350S	2,02±0,02	FXm600CI	8,13±0,07
XRM600S	2,03±0,03	FXm350CI	4,95±0,04
XRm600S	2,71±0,21	FXM350CI	3,37±0,04
FXM600S	5,68±0,04	XRm350CI	1,33±0,02
FXm600S	3,92±0,04	XRM350CI	2,97±0,09

Fonte: Autora, 2017

Devido a presença de matéria orgânica nos subprodutos utilizados para o preparo destes materiais, há carbono presente, que apresenta comportamento similar aos biocarvões, embora em menor expressividade.

Assim, existe a possibilidade destes materiais, assim como os biocarvões, possuírem variados grupos funcionais que podem interagir com os íons de cobre, sendo as possibilidades mais prováveis de ligações indicadas na Figura 28.

Figura 28 - Possíveis formas de ligação do material adsorvente com íons metálicos.



Fonte: MANAHAN, 1991

De acordo com MANAHAN, 1991, a ligação mais estável pode ocorrer:

- com os grupos ligantes na forma de quelantes:
 - a) grupos carboxila e hidroxilas fenólicas;
 - b) quelação entre dois grupos carboxila;

- ou com o grupo ligante como ligante simples:
- c) complexação simples com o grupo carboxila.

4.3.4 Determinação de cobre (II) por *EPR*

As análises de Cu(II) nos materiais foram realizadas através da espectroscopia de *EPR*, já que Cu(0) e Cu(I) não possuem elétrons desemparelhados e, por isso, não são detectáveis através dessa espectroscopia. Os espectros demonstram que há presença de cobre (II) nos materiais preparados. Ao comparar os materiais produzidos com os dois diferentes reagentes de cobre, pode-se notar que o cloreto de cobre resulta em maior concentração de cobre (II) no carvão preparado e menor teor de radical livre orgânico, o que pode ser confirmado através dos valores calculados de Radical Livre Orgânico (RLO) constantes na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores calculados de RLO - Radical livre orgânico

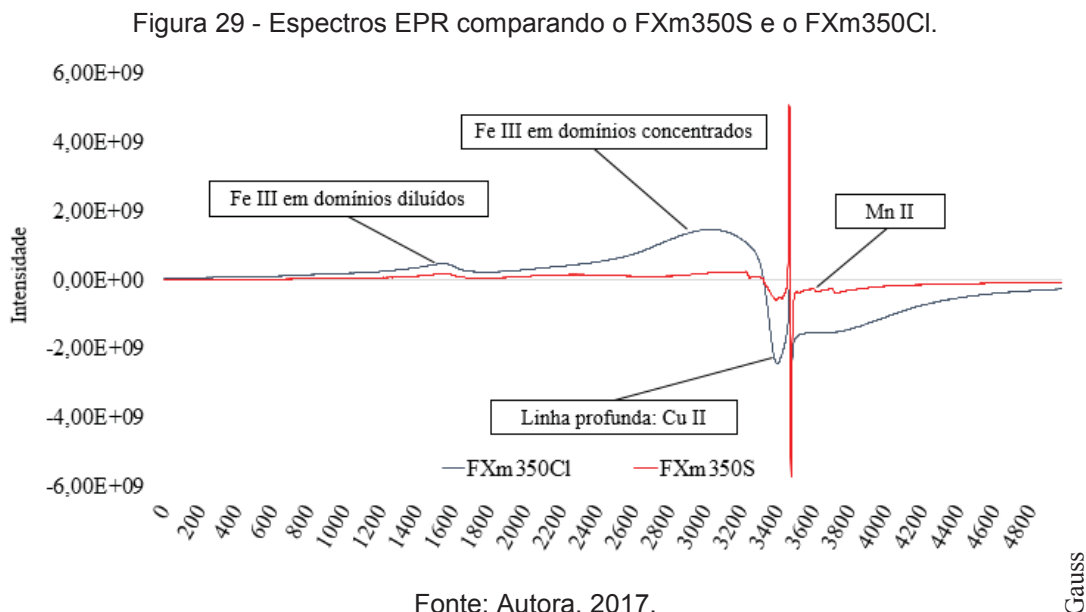
Materiais	RLO	Materiais	RLO
FXM350S	2,30E+13	XRM600CI	^a ND
FX m350S	9,76E+11	XRm600CI	^a ND
XRM350S	5,26E+12	FXM600CI	^a ND
XRm350S	2,98E+13	FXm600CI	^a ND
XRM600S	^a ND	FXm350CI	1,29E+12
XRm600S	^a ND	FXM350CI	2,64E+15
FXM600S	^a ND	XRm350CI	2,32E+15
FXm600S	^a ND	XRM350CI	1,32E+15

Fonte: Autora, 2017.

^a ND = não determinado em razão do forte magnetismo da amostra.

Como exemplo, podemos observar os espectros do FXm350S e do FXm350CI na Figura 29. Ambos apresentam linha profunda (mais profunda no FXm350CI) do espectro perpendicular de Cu(II). Ambos os materiais, FXm350CI e FXm350S, ainda apresenta linha larga de Fe(III) em domínios concentrados (mais

intensa para o FXm350Cl) e em domínios diluídos, em cerca de 1500 G. O espectro do FXm350S mostra ainda sexteto de linhas de Mn(II) já existente no FX.

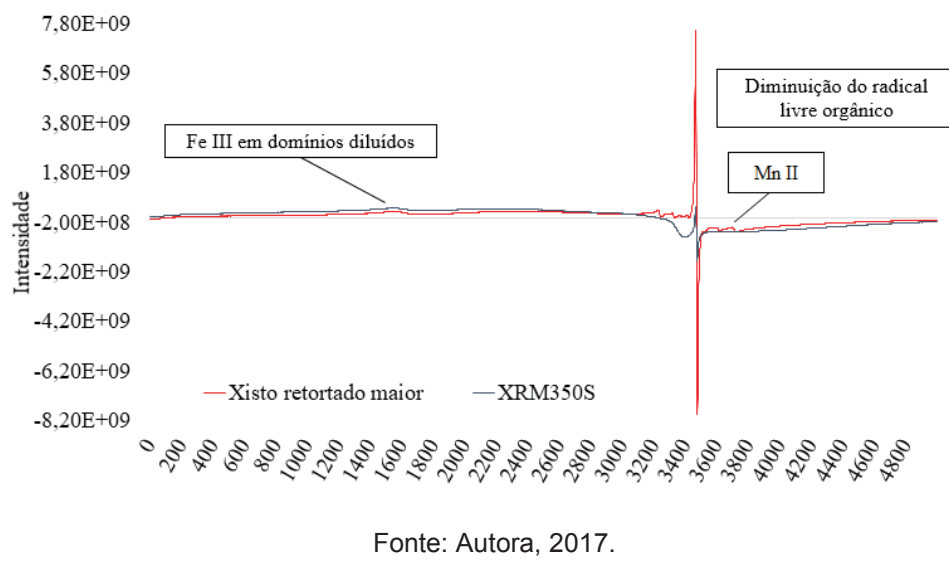


HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al* (2004), verificaram que a maior capacidade de seletividade de enxofre ocorreu com a presença de Cu(I) no adsorvente, devido a ocorrência de complexação π , e porque Cu(I) é ácido mais mole que Cu(II).

SRIVASTAVA (2012) relata que, conforme literatura, o cobre em estados reduzidos, com valência de 1 ou 0, pode formar complexação π com CO, enquanto o Cu^{2+} não forma ligação química com o CO. Também explica que modificações das superfícies por incorporação de metais pode ter um efeito positivo na adsorção de alguns compostos de enxofre, devido a interação do elétron-p dos compostos aromáticos que contém enxofre com os metais da superfície dos adsorventes.

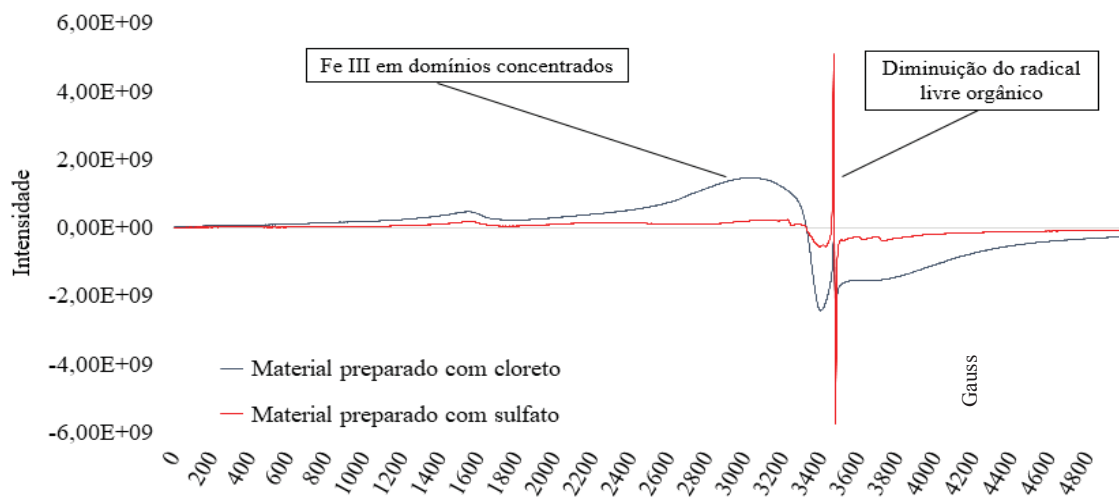
Comparando os espectros do xisto retornado na maior granulometria com a do material obtido com este xisto retornado e CuSO_4 a 350 °C (Figura 30), pode-se observar a redução do ferro em domínios diluídos, provavelmente da matéria orgânica, também indicando que ocorreu a oxidação do ferro da pirita presente no xisto.

Figura 30 - Espectros EPR comparando xisto retornado maior e XRM350S.



Comparando os espectros dos materiais obtidos utilizando-se o CuSO_4 com o CuCl_2 como fornecedor de cobre (Figura 31), pode-se observar que o cloreto atuou mais fortemente como redutor do RLO do que o sulfato, e que favoreceu a deposição de cobre.

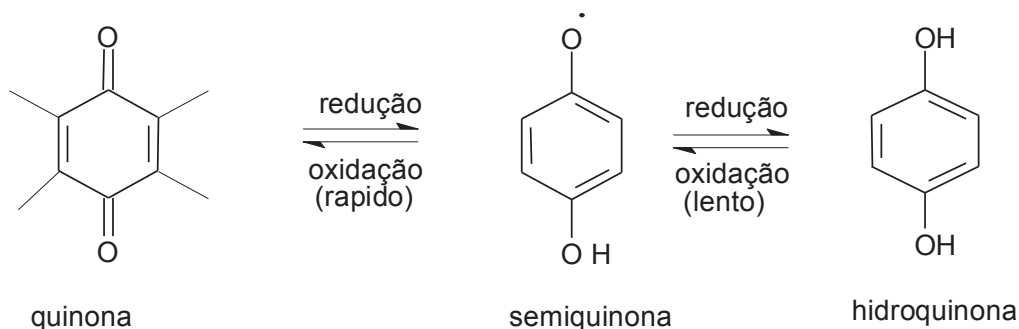
Figura 31 - Espectros EPR comparando materiais obtidos com CuSO_4 e CuCl_2



Por ser uma análise qualitativa, não há como calcular a concentração de Fe e Cu, apenas pode-se comparar as amostras e matérias primas utilizadas.

Uma das possíveis explicações para o fato do cloreto ter atuado melhor como redutor do radical livre orgânico do que o sulfato, pode ser exemplificada através da oxidação e redução da semiquinona (Figura 32).

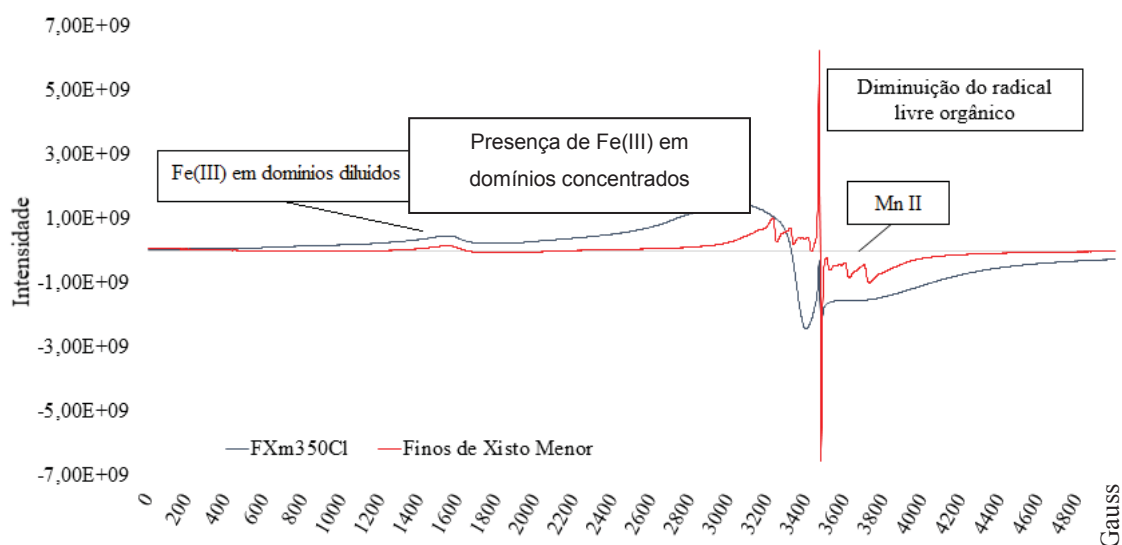
Figura 32 - Oxidação e redução da semiquinona, típico radical livre orgânico.



Fonte: SCHNITZER & KHAN, 1978

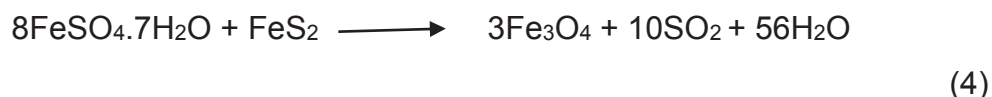
Nos materiais preparados com o cloreto como fonte de cobre, na temperatura de 350 °C, por exemplo o FXm350Cl (Figura 33), também foi possível observar que o cloreto se oxida, reduzindo o RLO e o Mn^{2+} . Observa-se também a oxidação de Fe(II) a Fe(III) em domínios concentrados.

Figura 33 - Espectros EPR comparando finos de xisto menor com FXm350Cl.



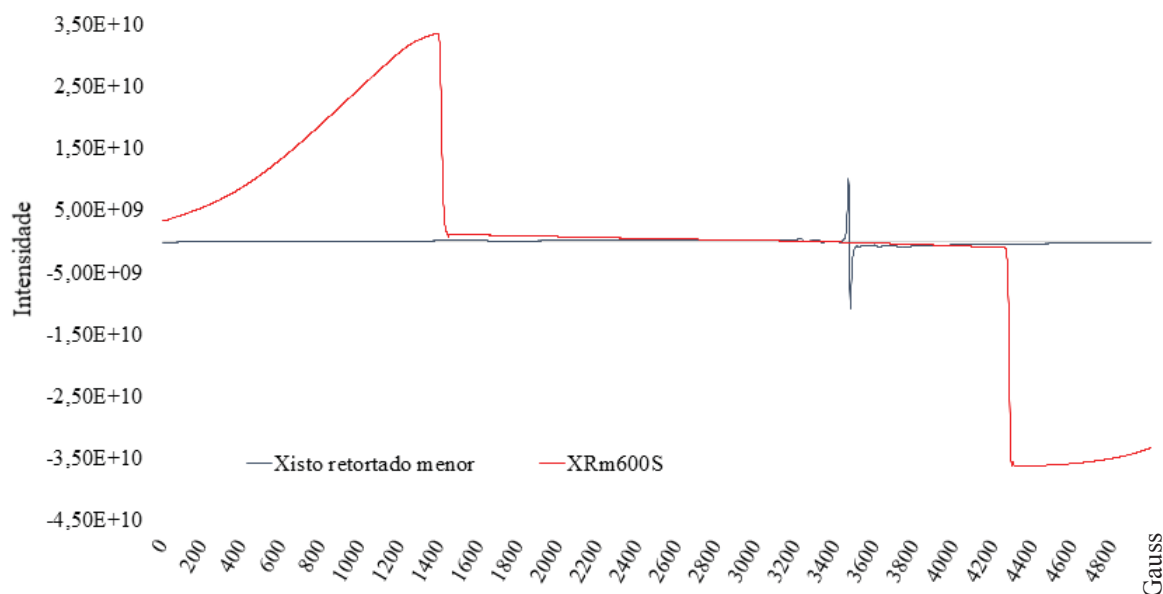
Fonte: Autora, 2017.

Nos materiais preparados na temperatura de 600 °C, observou-se a magnetização das amostras preparadas, como pode ser visto pelo espectro de EPR em vermelho na Figura 34, referente ao material obtido com xisto retornado na menor granulometria e CuSO₄ a 600 °C, em comparação com o xisto retornado na menor granulometria. A formação de estrutura magnética pode ter sido consequência da reação envolvendo a oxidação parcial da pirita presente nos subprodutos de xisto e o sulfato de cobre utilizado. REN *et al* (2017) sintetizou partículas de magnetita com propriedades ferromagnéticas reagindo pirita com sulfato ferroso em atmosfera de nitrogênio, conforme demonstrado na equação 4.



No estudo de REN e colaboradores (2017) o resíduo obtido da reação de sulfato ferroso com pirita foi seco a 105 °C assim como neste trabalho.

Figura 34 - Espectros EPR comparando xisto retornado menor com XRm600S demonstrando formação de estrutura magnética de Fe₃O₄.



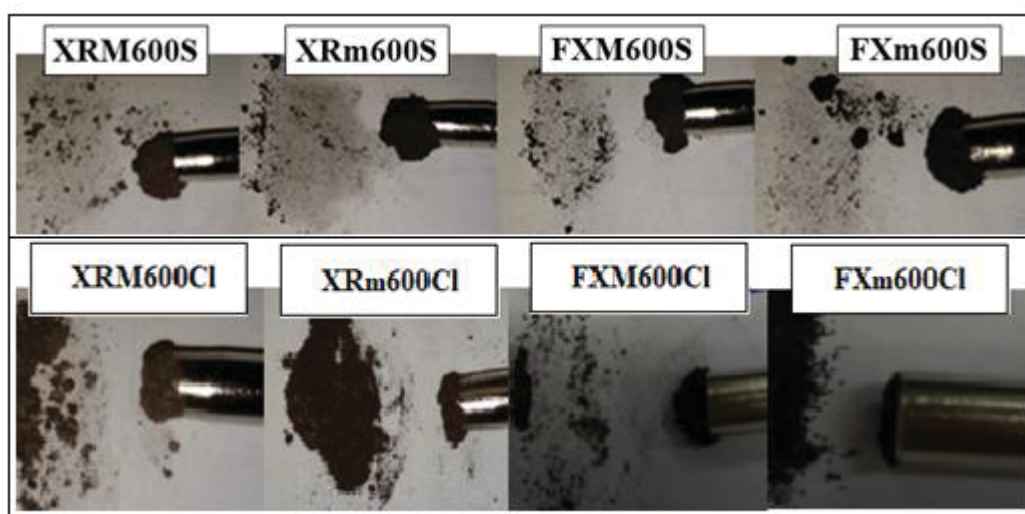
Fonte: Autora, 2017.

Todos os materiais preparados a 600 °C apresentaram características magnéticas, tanto os de finos de xisto quanto os de xisto retornado. Entretanto, os materiais preparados com sulfato de cobre ficaram mais magnetizados que os

preparados com cloreto de cobre, provavelmente devido maior formação de magnetita.

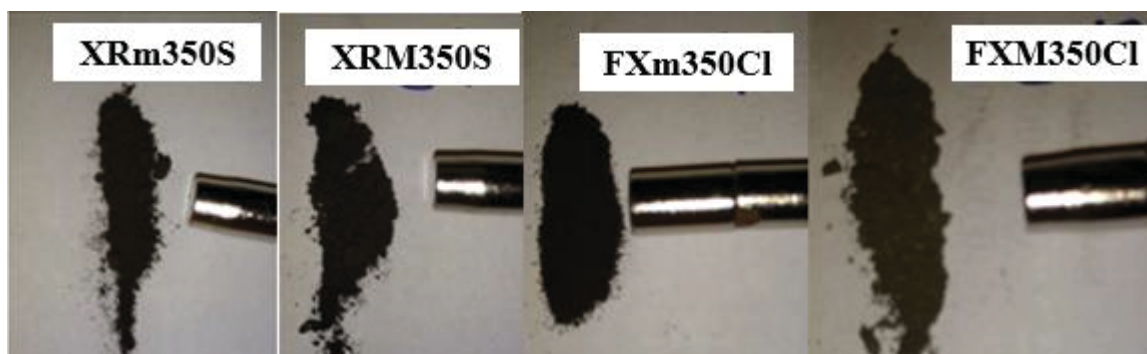
Esta característica também foi comprovada através de um teste de aproximação realizado com um ímã de neodímio. Como está exemplificado nas Figuras 35 e 36, foi possível comprovar que os materiais preparados a 600 °C apresentam magnetismo, e os preparados a 350 °C não.

Figura 35 - Teste de aproximação de ímã de neodímio nos materiais preparados a 600 °C: XRM600S, XRM600S, FXM600S, FXm600S, XRM600Cl, XRM600Cl FXM600Cl e FXm600Cl, para comprovar o forte magnetismo das amostras.



Fonte: Autora, 2017.

Figura 36 - Teste de aproximação de ímã de neodímio em alguns dos materiais preparados a 350 °C: FXm350S, XRM350S, FXm350Cl e FXM350Cl.



Fonte: Autora, 2017.

A Figura 35 mostra porções dos materiais preparados a 600 °C sendo atraídos pelo ímã de neodímio, comprovando que a carbonização nessa temperatura

produziu materiais magnéticos, enquanto na Figura 36 pode-se verificar que não há magnetismo nos materiais preparados a 350 °C, pois não são atraídos pelo ímã de neodímio.

Esse comportamento pode ser explicado também pela formação de espinélios de ferro, que de acordo com REDDY e YUN (2016) são materiais magnéticos que constituem uma classe importante de compostos de óxidos metálicos contendo íons férricos e com a fórmula estrutural geral $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, onde $M = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}$, etc.). Estes possuem propriedades físico-químicas únicas, incluindo características magnéticas excelentes, área superficial específica elevada, locais ativos de superfície, alta estabilidade química, forma e tamanho ajustáveis e facilidade para serem modificados ou funcionalizados. Como resultado de suas propriedades multifuncionais, acessibilidade e capacidade de separação magnética, os adsorventes de espinélios de ferro são uma excelente escolha para aplicações em purificação de água, que exigem altas eficiências de adsorção e cinética rápida.

4.4 TESTES DE ADSORÇÃO PARA DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DE XISTO

Os testes de adsorção para dessulfurização do óleo de xisto foram realizados com os materiais ativados obtidos dos diferentes precursores selecionados (SIX/Petrobras). A ideia inicial era utilizar colunas com leitos montados com cada material obtido, e efetuar a passagem do óleo combustível. Entretanto, devido a viscosidade usual do óleo combustível de xisto, cerca de 30 mm²/s a 60 °C, foi observado que ocorria o entupimento da coluna, principalmente ao utilizar os materiais com a menor granulometria, o que impedia que o óleo combustível passasse pela coluna. Além disso, foi observada a formação de caminhos preferenciais, portanto o contato do óleo com o material ativado não ocorria adequadamente, o que influenciaria negativamente a eficiência de adsorção.

Para resolver esta situação, 30 mL do óleo de xisto foram colocados em contato com 10 g do material por pelo menos 3 horas num béquer, realizando-se agitação com bastão de vidro por um minuto no momento da mistura e a cada uma hora. Após as três horas, esta mistura foi filtrada em papel filtro faixa branca, e retirada uma alíquota do óleo filtrado para realizar a análise de enxofre. Nos materiais preparados com a menor granulometria, foi observado que a filtração não foi eficiente o suficiente, restando parte do material no óleo filtrado. A presença

deste material, com o enxofre adsorvido, certamente influenciou para maior o resultado do teor de enxofre no óleo filtrado. Para solucionar esse problema, o óleo filtrado foi centrifugado por 10 minutos a 1400 rpm numa centrífuga Fanem Excelsa 3 Modelo 280.

Para realizar os testes de adsorção foi utilizada uma amostra composta de óleo de xisto, constituída pela mistura de quatro amostras de óleo de xisto analisadas para certificação para venda na PETROBRAS/SIX. Esta amostra apresentou $9162,47 \text{ mgL}^{-1}$ ($\approx 0,92 \%$) de enxofre.

Após os testes de adsorção realizados com esse óleo e os materiais ativados dopados preparados, foram obtidos os teores de enxofre conforme Tabela 14, calculando-se a diferença entre o teor de enxofre do óleo filtrado após o teste de adsorção e do óleo antes do teste de adsorção.

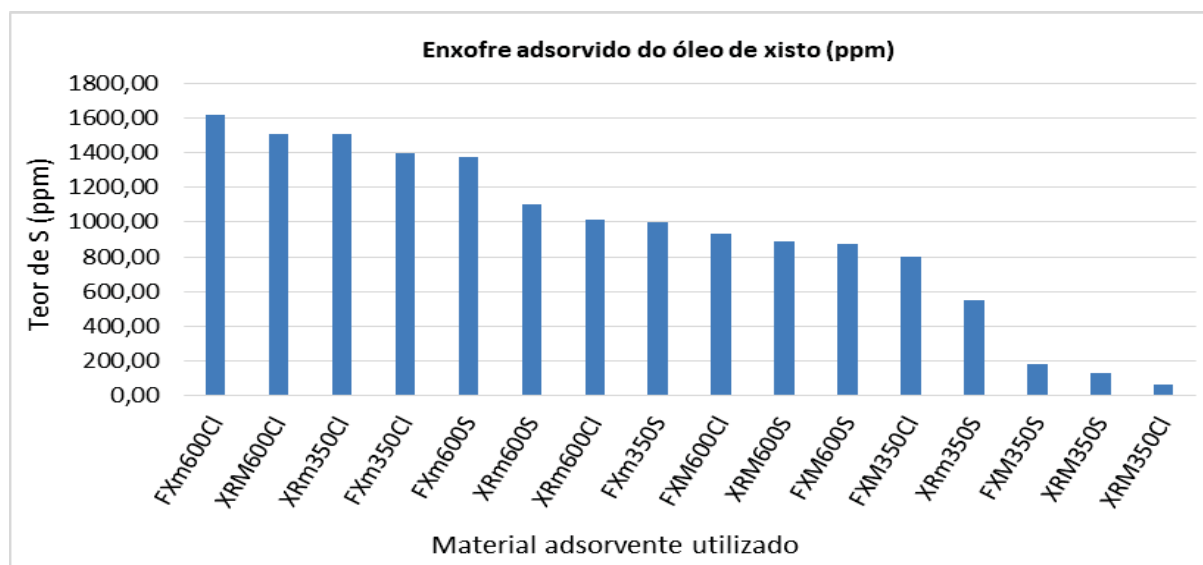
Tabela 14 - Teor de enxofre adsorvido do óleo combustível de xisto após teste de adsorção com os materiais dopados preparados.

Material preparado	Enxofre adsorvido (mgL^{-1})
FXm600CI	1619,00
XRM600CI	1506,11
XRm350CI	1504,26
FXm350CI	1394,36
FXm600S	1374,73
XRm600S	1102,42
XRm600CI	1014,54
FXm350S	1002,00
FXM600CI	934,32
XRM600S	887,37
FXM600S	871,01
FXM350CI	796,68
XRm350S	547,67
FXM350S	179,01
XRM350S	125,66
XRM350CI	65,90

Fonte: Autora, 2017

Estes resultados indicam que, com exceção do XRM600Cl e o XRM350S, os materiais preparados com a matéria prima na menor granulometria apresentaram melhor adsorção do enxofre do óleo combustível de xisto (Figura 37).

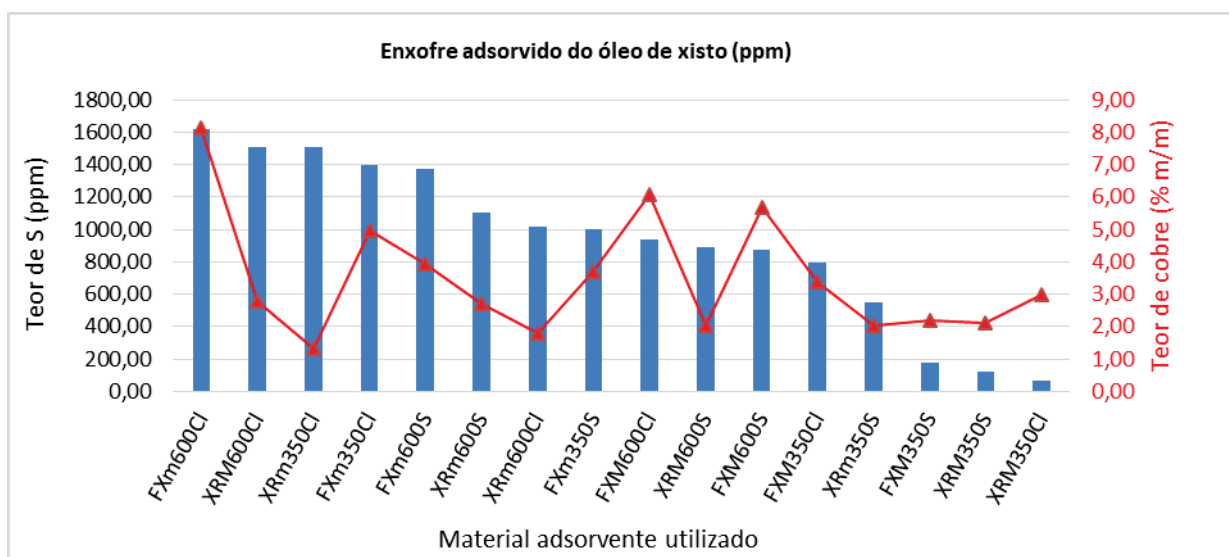
Figura 37 - Gráfico comparativo dos resultados das análises de enxofre no óleo de xisto após teste de adsorção com os materiais dopados preparados e o óleo tratado



Fonte: Autora, 2018.

ANIA e BANDOSZ (2006) verificaram que a incorporação de metais como cobre aumenta a capacidade e seletividade para adsorção e BAEZA *et al* (2008) mostrou que a capacidade de adsorção da zircônia aumenta conforme a presença de cobre, chegando a um máximo na concentração de 3% m/m de cobre. Nos adsorventes preparados com os subprodutos de xisto não foi possível identificar esta correlação (Figura 38), visto que apesar de a maior adsorção de enxofre ter sido observada no adsorvente contendo 8,13 % m/m de cobre, o adsorvente com 1,33 % m/m de cobre adsorveu mais enxofre ($1504,26 \text{ mgL}^{-1}$) do que o com 2,97 % m/m de cobre ($65,90 \text{ mgL}^{-1}$) por exemplo.

Figura 38 - Comparativo dos resultados das análises de enxofre no óleo de xisto após teste de adsorção com os materiais adsorventes dopados preparados e o óleo centrifugado (gráfico de barras) com o teor de cobre presente nos materiais adsorventes dopados preparados (gráfico de linha)



Fonte: Autora, 2018.

Em cada teste de dessulfurização realizado neste trabalho, foram utilizados cerca de 10 g de adsorvente, assim, é possível calcular a capacidade de adsorção alcançada pelos materiais preparados (Tabela 15).

Tabela 15 - Capacidade de adsorção de enxofre alcançada pelos materiais adsorventes preparados

Adsorvente	mg S / g adsorvente	Adsorvente	mg S / g adsorvente
FXm600Cl	0,16	FXM600Cl	0,09
XRM600Cl	0,15	XRM600S	0,09
XRm350Cl	0,15	FXM600S	0,09
FXm350Cl	0,14	FXM350Cl	0,08
FXm600S	0,14	XRm350S	0,05
XRm600S	0,11	FXM350S	0,02
XRm600Cl	0,10	XRM350S	0,01
FXm350S	0,10	XRM350Cl	0,01

Fonte: Autora, 2018

WANG *et al.* (2012) testou um adsorvente denominado A-8, produzido a base de Al_2O_3 com adição de metais, para redução do teor de enxofre em combustível de aviação e em óleo combustível, e percebeu que o material foi menos efetivo para

remoção de enxofre do óleo combustível, em que a capacidade de adsorção alcançada foi de apenas 0,08 mg S / g de adsorvente, coerente com os resultados encontrados neste trabalho. A razão para este comportamento foi atribuída ao fato de que os óleos combustíveis contém diferentes concentrações de vários compostos de enxofre.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Os resultados das análises demonstraram que é possível preparar materiais com cobre realizando a dopagem através da adsorção de uma solução de sal de cobre na superfície dos dois materiais utilizados: finos de xisto e xisto retornado. A utilização da proporção de 4:1, ou seja, 4 partes da matéria prima para 1 parte da fonte de cobre, promove a adsorção do cobre, restando pouco reagente em excesso, o que não acarreta a cristalização dos sais utilizados (sulfato ou cloreto) durante a secagem, possibilitando o melhor manuseio da amostra.

A caracterização confirmou que os materiais adsorventes preparados de cada matéria prima (FX ou XR) mantem as características termogravimétricas bem semelhantes entre si (cinzas, umidade e voláteis).

Através da análise de cobre total por *ICP OES* foi comprovada a adsorção do cobre em teores de 1,80 a 8,13 % m/m, utilizando cloreto ou sulfato no preparo a temperatura de 350 ou 600 °C a partir de finos de xisto ou xisto retornado, nas duas granulometrias utilizadas. Nos resultados das análises espectroscópicas por *EPR* comprovou-se a presença de Cu(II) e também foi observada a magnetização dos materiais preparados a 600 °C, devido a formação de magnetita (Fe_3O_4) e consequentemente de espinélio de ferro do tipo CuFe_2O_4 , responsáveis pelas propriedades ferromagnéticas.

E os testes de adsorção demonstraram que ocorre a seletividade pelos compostos de enxofre, e que a capacidade de adsorção de enxofre alcançada pelos materiais adsorventes preparados na menor granulometria foi de 0,05 a 0,16 mg S por g de adsorvente no óleo combustível de xisto, possibilitando a redução de cerca de 10 % m/m do teor total de enxofre no óleo de xisto.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta de continuidade, é necessário verificar a possibilidade de realizar a dessorção destes compostos de enxofre do material preparado, possibilitando a sua reutilização. Também deve-se avaliar um sistema de acomodação deste material, para que a adsorção possa ser realizada de forma contínua, passando o óleo através de um leito. E devido às características

magnéticas dos materiais preparados a 600 °C, seria interessante estudar um método de separação baseado nesta propriedade.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. **Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review**. *Chemosphere*, 99, 19–33, 2014.
- ALFARRA, A., FRACKOWIAK, E., BÉGUIN, F., **The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons**, *Applied Surface Science* 228, 84–92, 2004.
- ANGELO, L. C., **Estudo de rotas de funcionalização de finos de carvão vegetal para desenvolvimento de condicionador orgânico de solos**, Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2014.
- ANIA, C. O.; BANDOSZ, T. **Sodium on the Surface of Activated Carbons as a Factor Enhancing Reactive Adsorption of Dibenzothiophene**. *Energy & Fuels*; 20, 1076-1080, 2006.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo. **Resolução nº 80, de 30 de abril de 1999**. Estabelece a especificação dos óleos combustíveis a serem comercializados no País, 1999.
- ANP – Agência Nacional de Petróleo. **Resolução nº 3, de 27 de janeiro de 2016**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 20 de março de 2016.
- ARAÚJO, V. **Utilização de fertilizantes a base de xisto na produção e qualidade de morangos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pelotas, 2011.
- ARAÚJO, V. **Utilização de fertilizantes a base de xisto na produção e qualidade de hortaliças**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pelotas, 2015.
- ASTM D5373 – Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Coke.
- ASTM D5453 - Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence.
- ASTM D6349 - Test Methods for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry.
- ASTM D7582 – Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis.
- AVIDAN, A., KLEIN, B., RAGSDALE, R. **Improved planning can optimize solutions to produce clean fuels**. *Hydrocarb. Process* 80, 47e53, 2001.
- BABICH, I. V., MOULIN, J. A., **Fuel Proces. Techn.**, 82, 607–631, 2003.

BAEZA, P., AGUILA, G., GRACIA, F. e ARAYA, P., **Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia**, *Catal. Commun.*, 9, 751–755, 2008.

BANDOSZ, T., **Activated carbon surfaces in environmental remediation**, *Interface Science and technology series*, 7, 2006.

BRENNECKE, J. F., MAGINN, E. J. **Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing**. AIChE Journal 47(11), 2384-2389, 2001.

BROOK, R. D., FRANKLIN, B., CASCIO, W., HONG, Y., HOWARD, G., LIPSETT, M., LUEPKER, R., MITTLEMAN, M., SAMET, J., SMITH, S. C., TAGER, I. **Air Pollution and Cardiovascular Disease**, *AHA Scientific Statement*, 2004.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamento da Engenharia dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTD, 547-573, 2004.

CAO, X., HARRIS, W., **Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation**, *Bioresource Technology* 101, 5222–5228, 2010.

CARVALHO JR., J. A. de; LACAVA, P. T. **Emissões em processos de combustão**. São Paulo: Editora UNESP, 2003.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006**. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas, 2006.

DARWISH, N. N. **Adsorption of desulfurisation of diesel oil using activated carbon**. American University of Sharjah. 2015.

DOUMER, M. **Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars**, *Environmental Science and Pollution Research*, 2015.

EPA. <https://www.epa.gov/so2-pollution>. Acessado em 05/09/2017.

GATES, B.C., KATZER, J.R., SCHUIT, G.C.A., **Chemistry of Catalytic Processes**, McGraw-Hill, New York, 1979.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., STAMATIS, S. D., YANG, R. T., **New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via π Complexation: Layered Beds and Regeneration**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 769-776, 2004.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES Jr, T.R.; MILES, T.R. **Combustion properties of biomass**. *Fuel Processing Technology*. 54, 17-46, 1998.

KAMPA, M. CASTANAS, E. **Human health effects of air pollution**, *Environmental Pollution*, 151, 2008.

KEILUWEIT, M., NICO, P.S., JOHNSON, M.G., KLEBER, M., **Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar)**. *Environ. Sci. Technol.* 44, 1247–1253, 2010.

KHALFALLA, H. A., MUJTABA, I. M., EL-GARNI, M. M., EL-AKRAMI, H. A., **Optimisations with Energy Recovery for Oxidative Desulphurization of Heavy Gas Oil**. *18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18*, Bertrand Braunschweig and Xavier Joulia (Editors), 2009.

KHAN, M.Y., MANGRICH, A.S., SCHULTZ, J., GRASEL, F.S., MATTOSO, N., MOSCA, D.H., **Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe₃O₄ cores in biochar**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 116, 42-48, 2015.

KHARISOV, B. I., DIAS H. V. R., KHARISSOVA, O. V. **Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis**, *Arabian Journal of Chemistry*, 2014.

KHRAISHA YH. **Kinetics of isothermal pyrolysis of Jordan oil shales**. *Energy Convers Manage*; 39: 157–165, 1998.

KNUDSEN et al. **Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel**. *Applied Catalysis A: General* 189, 205–215, 1999.

LUCON, O. S., **Modelo Horus inventário de emissões de poluentes atmosféricos pela queima de combustíveis em indústrias no estado de São Paulo**. 2003. Tese (Pós-Graduação em Energia / Energia). Escola Politécnica, Faculdade de Economia e Administração, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MACHADO, M. E.; BREGLES, L. P.; MENEZES, E. W.; CARAMÃO, E. B.; BENVENUTTI, E. V.; ZINI, C. A. **Between pre-fractionation and fractionation process of heavy gas oil for determination of sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography**. *Journal of Chromatography A*, 1274, 165– 172, 2013.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. Michigan: Lewis Publishers, 5^a ed, 1991.

MANGRICH, A. S.; SCHULTZ, J. **Material carbonoso com estrutura similar a grafeno produzido a partir de casca esgotada de acácia negra adsorvedor de compostos hidrófobos**. Patente: BR1020160105005, 2016.

MARTINS, M.F., SALVADOR, S., THOVERT J.F., DEBENEST G., **Co-current combustion of oil shale – Part 1: characterization of the solid and gaseous products**. *Fuel*; 89: 144–151, 2010.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A., MARTÍN-GULLÓN, I. **Types of carbon adsorbents and their production.** Activated carbon surfaces in environmental remediation, Volume 7, 1-48, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Relatório do mercado de derivados de petróleo**, 144, dezembro de 2017.

MOOSAVI, E. S.; DASTGHEIB, S. A.; KARIMZADEH, R. **Adsorption of Thiophenic Compounds from Model Diesel Fuel Using Copper and Nickel Impregnated Activated Carbons.** *Energies*, 2012.

MOREIRA, M. L. M.; PAIS, M. I. **Remoção de enxofre em combustíveis por adsorção em materiais mesoporosos ordenados.** PUC, 2010.

NICOLINI, J., PEREIRA, B. F., PILLON, C. N., MACHADO, V. G., LOPES, W. A., DE ANDRADE, J.B., MANGRICH, A. S. **Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioners for food and agro-energy production.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 90, 112–117, 2011.

NICOLINI, J., KHAN, M. Y., MATSUI, M., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., LOPES, W. A., DE ANDRADE, J. B., PILLON, C. N., ARIZAGA, G. G. C., MANGRICH, A. S. **Evaluation of PAH contamination in soil treated with solid by-products from shale pyrolysis,** *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 4123, 2015.

PAWELEC, B., NAVARRO, R. M., CAMPOS-MARTIN, J. M., & FIERRO, J. L. **Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review.** *Catalysis Science & Technology*, 3(12), 3376, 2012.

PEARSON, R.G., **Hard and Soft Acids and Bases**, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533, 1963.

PETROBRAS. **Ficha de informação de segurança de produto químico – óleo combustível de xisto.** Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 20 de agosto de 2015.

PIMENTEL, P.M., MELO, M.A.F., MELO, D.M.A., ASSUNÇÃO, A.L.C., HENRIQUE, D.M., SILVA JR., C.N., GONZÁLEZ, G., **Kinetics and thermodynamics of Cu(II) adsorption on oil shale wastes,** *Fuel Processing Technology* 89, 62-67, 2008.

QIU, H., LV, L., PAN, B., ZHANG, Q., ZHANG, W., ZHANG, Q. **Critical review in adsorption kinetic models.** *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716–724, 2009.

RAJA, M.A., ZHAO, Y., ZHANG, X., LI, C., ZHANG, S. **Practices for modeling oil shale pyrolysis and kinetics.** *Rev Chem Eng*; 34(1): 21–42, 2018.

REDDY, D.H.K., YUN, Y.-S., **Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification?**, *Coordination Chemistry Reviews*, 90-111, 2016.

REN, G., YANG, L., ZHANG, Z., ZHONG, B., YANG, X., WANG, X. **A new green synthesis of porous magnetite nanoparticles from waste ferrous sulfate by solid-phase reduction reaction.** *Journal of Alloys and Compounds* 710, 875-879, 2017.

RIBAS, L., DOS REIS NETO, J. M., FRANÇA, A. B., PORTO ALEGRE, H. K., **The behavior of Irati oil shale before and after the pyrolysis process,** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 152, 156-164, 2017.

SANYANGARE, F. **Simulation of the adsorptive desulphurisation of diesel fuel,** School of Chemical and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering and the Built Environment, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa, 2016.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.V. **Humic Substances Chemistry and Reactions,** *Soil Organic Matter*, Amsterdam, 1978.

SCHULTZ, J. **Obtenção de carvão ativado a partir de biomassa residual para a adsorção de poluentes em água.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná – UFPR – Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

SEREDYCH, M., BANDOSZ, T. **Adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with copper and iron deposited on their surfaces.** *Fuel Processing Technology*, 693-701, 2010.

SISKIN M., KATRITZKY A. R. **Aqueous organic chemistry: Geochemical aspects. Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales.** Netherlands: Springer, 313–327, 1995.

SRIVASTAVA, V. C., **An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels,** *RSC Advances*, 2, 759–783, 2012.

SUN, K., JIN, J., KEILUWEIT, M., KLEBER, M., WANG, Z., PAN, Z., XING, B, **Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars.** *Bioresour. Technol.* 118, 120–127, 2012.

SUNYER, J., BALLESTER, F., TERTRE, A.L., ATKINSON, R., AYRES, J. G., FORASTIERE, F., FORSBERG, B., VONK, J. M., BISANTI, L., TENIAS, J. M., MEDINA, S., SCHWARTZ, J., KATSOUYANNI, K., **The association of daily sulfur dioxide air pollution levels with hospital admissions for cardiovascular diseases in Europe (The Aphea-II study).** *European Heart Journal* 24, 752–760, 2003.

TEIXIDO, M.; PIGNATELLO, J.; BELTRAN, J.; GRANADOS, M.; PECCIA, J. **Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar).** *Environ. Sci. Technol.* 45 (23), p. 10020–10027, 2011.

TONET, R. **Tipos de adubação para videira „BRS Violeta” cultivada em Latossolo Vermelho no Sudoeste do Paraná.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2015.

TONG, X., LI, J., YUAN, J., XU, R., **Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws**. *Chemical Engineering Journal* 172, 828– 834, 2011.

VIGNOLO, G. **Produção e qualidade de morangos a partir de formulações de fertilizantes alternativos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pelotas, 2011.

WANG, Y., YANG, F. H., YANG, R. T., HEINZEL, J. M., NICKENS, A. D.. **Desulfurization of High-Sulfur Jet Fuel by π -Complexation with Copper and Palladium Halide Sorbents**. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7649-7655, 2006.

WANG, Y., GEDER, J., SCHUBERT, J. M., DAHL, R., PASEL, J., PETERS, R. **Optimization of adsorptive desulfurization process of jet fuels for application in fuel cell systems**. *Fuel Processing Technology* 95, 144–153, 2012.

WHO <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2016/air-pollution-rising/en>. Acessado em 15/07/2017.

XIAOPING L, Jin HZ, DENG GUO L, XIAOXING L, ZHANJUN Z, GUANGWEN X. **Initial pyrolysis mechanism of oil shale kerogen with reactive molecular dynamics simulation**. *Energy Fuel*, 29: 2987–2997, 2015.

YANG, M., BELL, T. G., HOPKINS, F. E., SMYTH, T. J. **Attribution of atmospheric sulfur dioxide over the English Channel to dimethyl sulfide and changing ship emissions**. *Chem. Phys.*, 16, 4771–4783, 2016.

YANG, R. T., **Adsorbents: fundamentals and application**, John Wiley & Sons Inc., 2003.

ZARENEZHARD, B.; *J. Ind. Eng. Chem.*, 15, 143, 2009.

ZHAO D. –S., SUN Z. –M., LI F. –T., SHAN H. –D. **Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent**. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. Volume 37, Issue 2, 194-198, 2009.